



**Ana Isabel Bento Rovisco**

Licenciatura em Ciências de Engenharia Física

## **Monitorização e Otimização da Deposição de Filmes de Óxidos Mistos por RF-*Sputtering***

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Física

Orientador: Susana Isabel dos Santos Silva Sérgio Venceslau, Investigadora Auxiliar, FCT-UNL

Co-orientador: Yuri Fonseca da Silva Nunes, Professor Auxiliar, FCT-UNL



**Outubro de 2012**



**Monitorização e Otimização da Deposição de Filmes de Óxidos Mistos por RF - Sputtering**

“*Copyright*” em nome de Ana Isabel Bento Rovisco, estudante do curso de Engenharia Física, da Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa.

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado; e de divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.



## Agradecimentos

Gostaria de agradecer aos meus orientadores Doutora Susana Sério e Professor Doutor Yuri Nunes, pela oportunidade de realizar a dissertação de mestrado sob a sua orientação, num projeto que considero tão interessante, que me proporcionou uma valiosa aprendizagem no que respeita à investigação científica e aos meios de que esta depende. Agradeço ainda o apoio, orientação, amizade e tempo dispensado para que eu pudesse efetuar o trabalho necessário e para me auxiliar no decorrer deste projeto.

Agradeço ainda ao CEFITEC e ao Departamento de Física pelas condições de trabalho proporcionadas durante este período de trabalho.

Quero ainda agradecer à Professora Doutora Maria Estrela Melo Jorge do Departamento de Química e Bioquímica da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa pela realização das medidas de difração de raios-X (DRX), análise dos resultados e ainda pela disponibilidade demonstrada. E, também, à Beatriz Barrocas pela ajuda e disponibilidade.

Agradeço aos meus pais e ao meu irmão por todo o carinho, apoio, pelas oportunidades que me proporcionaram, por estarem sempre do meu lado.

Agradeço ainda ao Jorge o apoio, o carinho e paciência.

Obrigada a todos!



## Nota Prévia

Atualmente os aterros sanitários são a técnica mais comum para o armazenamento de resíduos sólidos urbanos. Nestes aterros formam-se lixiviados, resultantes da percolação de águas pluviais, os quais são altamente complexos, devido à grande variabilidade de metais pesados, compostos orgânicos e inorgânicos. Estes lixiviados se não forem devidamente tratados podem causar poluição nos cursos de água superficiais e subterrâneos. Um método muito comum em Portugal para o tratamento destes efluentes inclui, para além de um tratamento biológico, processos de membranas. Durante este método forma-se uma solução de carga poluente superior, o concentrado, que é reciclada posteriormente ao processo biológico. Assim, os processos de membranas não promovem a redução da carga poluente, apenas a transferem, pelo que é de extrema importância a procura de métodos mais eficientes para o tratamento dos lixiviados.

Recentemente têm sido utilizados processos eletroquímicos na eliminação de poluentes persistentes, os quais têm revelado uma elevada eficiência, sendo ainda considerados "amigos do ambiente". Porém, os métodos tradicionalmente usados para produzir os elétrodos dão origem a elétrodos com baixa resistência mecânica.

Neste contexto, o que se propõe neste projeto para ultrapassar esta situação pouco favorável é desenvolver elétrodos na forma de filme, utilizando a técnica de pulverização catódica, a qual possibilita a deposição de diferentes materiais em diferentes substratos. Para recuperar/remover os iões metálicos presentes na solução de lixiviado diferentes materiais podem ser usados como elétrodos, nomeadamente elétrodos à base de perovskites de manganês. Estes materiais resistem aos potenciais que são necessários aplicar para promover a redução catódica que permite a remoção da grande variabilidade de iões metálicos existentes nos lixiviados, sem alteração das suas propriedades eletroquímicas. Assim, o objetivo deste projeto é o desenvolvimento de filmes de óxidos mistos do tipo  $\text{Ca}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$  ( $\text{A} = \text{Ho}, \text{Sm}$ ) pela técnica pulverização catódica a partir de amostras em pó já sintetizadas e que apresentem a estabilidade mecânica necessária para que a sua utilização seja eficiente.

Espera-se que os resultados obtidos neste estudo possam contribuir para a implementação de novos elétrodos e das técnicas eletroquímicas como uma alternativa aos processos de tratamento dos efluentes já existentes e, portanto, que seja uma mais valia tanto do ponto de vista ambiental como económico.

O trabalho foi realizado no Laboratório de Plasmas e Aplicações do CEFITEC da FCT/UNL e enquadra-se no âmbito de um projeto financiado pela Fundação para a Ciência e Tecnologia, intitulado Degradação eletroquímica de lixiviados de aterros sanitários (referência: PTDC/AAC-AMB/103112/2008), que está em curso no referido laboratório.





## Sumário

Este trabalho descreve a produção e caracterização de filmes de óxidos mistos depositados por pulverização catódica de rádio frequência assistida por magnetrão a partir de alvos de pó compactado, para utilização como elétrodos em aplicações ambientais.

Os óxidos mistos utilizados como alvos apresentam a composição geral  $\text{Ca}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ , com  $\text{A}=\text{Sm}$  ou  $\text{Ho}$  e  $0 \leq x \leq 0,4$  e já se encontravam previamente preparados pelo método de auto-combustão. Os filmes foram depositados em dois tipos de substratos, substratos de *fused silica* (não condutores) e substratos de quartzo com filme de ITO pré-depositado (condutores) e, posteriormente, submetidos a tratamento térmico, a  $T=800^\circ\text{C}$  ao ar durante 6 horas, para promover a formação de um filme cristalino.

Os filmes foram caracterizados por difração de raios-X (XRD), microscopia eletrónica de varrimento (SEM) e microscopia de forças atómicas (AFM). A caracterização estrutural revelou que praticamente todos os filmes após o tratamento térmico cristalizam numa estrutura tipo perovskite, à exceção dos filmes produzidos a partir de alvos de  $\text{CaMnO}_3$  e de  $\text{Ca}_{0,9}\text{Ho}_{0,1}\text{MnO}_3$ , que apresentam maioritariamente a fase  $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ . A partir da análise das imagens obtidas por SEM e por AFM, verificou-se que, de um modo geral, as superfícies são pouco rugosas e apresentam uma morfologia semelhante. A caracterização por AFM mostrou ainda que os valores de rugosidade média,  $R_{\text{rms}}$ , são superiores para os filmes depositados em substrato de quartzo com filme de ITO.

É ainda de salientar que com este trabalho se conseguiu desenvolver elétrodos de filmes de óxidos mistos com boa aderência e estabilidade mecânica revelando que a técnica de pulverização catódica (*sputtering*) é uma alternativa bastante promissora para a produção de elétrodos de óxidos mistos comparativamente com os métodos normalmente utilizados.

Esta tese é constituída por 5 capítulos. O Capítulo I refere-se à introdução do trabalho, na qual se pretende dar a conhecer as motivações do projeto realizado e, ainda, expor alguns conceitos sobre os óxidos mistos utilizados e fundamentos sobre a Física de Plasmas, de modo a clarificar o processo de pulverização catódica como técnica para a deposição de filmes.

No Capítulo II, *Técnicas de Caracterização*, são apresentados os conceitos básicos e princípios de funcionamento das técnicas utilizadas para a caracterização dos filmes obtidos (XRD, AFM e SEM) e o procedimento utilizado.

No Capítulo III descreve-se o procedimento experimental associado ao desenvolvimento dos filmes, bem como o sistema de deposição em que se trabalhou.

O Capítulo IV refere-se à apresentação e à análise dos resultados obtidos na caracterização dos filmes através das várias técnicas utilizadas.

O Capítulo V corresponde à apresentação das conclusões obtidas ao longo da realização do trabalho.

Por fim, são ainda apresentadas as perspectivas futuras para este projeto.

**Palavras-Chave:** Filmes; Pulverização Catódica; Óxidos Mistos; Perovskite.

## Abstract

This work describes the preparation and characterization of mixed oxide films deposited by RF-magnetron sputtering using nanosized powder compacted targets, to employ as electrodes in environmental applications.

The mixed oxides used as targets with the general composition  $\text{Ca}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$  with A = Sm or Ho and  $0 \leq x \leq 0,4$ , were previously prepared by self-combustion method. The films were deposited on two types of substrates, substrates of fused silica (non-conductor) and quartz substrates with pre-deposited ITO film (conductor) and were subsequently annealed at  $T=800^\circ\text{C}$  in air atmosphere for 6 h to promote a crystalline film growth.

The films were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and atomic force microscopy (AFM). The structural characterization showed that almost all films, after the annealing, crystallize in a perovskite-type structure, except the films obtained from targets of  $\text{CaMnO}_3$  and  $\text{Ca}_{0,9}\text{Ho}_{0,1}\text{MnO}_3$ , which present mainly the  $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$  phase. From the analysis of the images obtained by SEM and AFM, it was found that, in general, the surfaces have low roughness and exhibit a similar morphology. The characterization by AFM also showed that the values of average roughness  $R_{\text{RMS}}$ , are higher for the films deposited on quartz substrates with ITO film.

It is also important to point out, that with this work were developed mixed-oxide electrodes which exhibit good adherence and mechanical stability, showing that the sputtering technique is a promising alternative for the production of mixed oxides electrodes compared with normally used methods.

This thesis is organized in five chapters. In Chapter I are presented the motivations of the performed project and also are explained some concepts about the mixed oxides used and the fundamentals of Plasma Physics, to clarify the importance of the sputtering technique in films deposition.

Chapter II, Characterization Techniques, presents some topics and operating principles of the techniques used for the characterization of the obtained films (XRD, AFM and SEM) and the used procedure.

In Chapter III is described the experimental procedure for the development of the films as well as the deposition system.

Chapter IV presents the obtained results of the films characterization by the various techniques and the corresponding analysis.

In Chapter V conclusions of the developed work are presented.

Finally, future prospects for this project are also given.

**Keywords:** Films, Sputtering, Mixed Oxides; Perovskite.

## Simbologia

Ar	Árgon
Ca	Cálcio
Ce	Césio
Ho	Hólmio
La	Lantânio
Mn	Manganês
O	Oxigénio
$R_{rms}$	Raiz média quadrática - <i>Root Mean Square</i>
$R_a$	Rugosidade Média
Sm	Samário
u.a.	Unidades Arbitrárias
$V_b$	Tensão de disrupção

## Simbologia Grega

$\lambda$	Comprimento de onda da radiação incidente (Lei de Bragg)
$\theta$	Ângulo da radiação dispersa (Lei de Bragg)
$\Omega$	Ohm



## Acrónimos

AFM	<u>A</u> tom <u>i</u> c <u>F</u> orce <u>M</u> icroscopy - Microscopia de Forças Atómicas*
CEFITEC	<u>C</u> entro de <u>F</u> ísica e <u>I</u> vestigação <u>T</u> ecnológica
CMR	<u>C</u> olossal <u>M</u> agneto <u>R</u> esistance- Magnetoresistência colossal
DC	<u>D</u> irect <u>C</u> urrent - Corrente contínua
DF	<u>D</u> epartamento de <u>F</u> ísica
FCT	<u>F</u> aculdade de <u>C</u> iências e <u>T</u> ecnologia
FCUL	<u>F</u> aculdade de <u>C</u> iências da <u>U</u> niversidade de <u>L</u> isboa
IST	<u>I</u> nstituto <u>S</u> uperior <u>T</u> écnico
ITO	<u>I</u> ndium <u>T</u> in <u>O</u> xide – Óxido de Índio dopado com Estanho
LPA	<u>L</u> aboratório de <u>P</u> lasmas e <u>A</u> plicações/Linha 2 do CEFITEC
PVD	<u>P</u> hysical <u>V</u> apor <u>D</u> eposition - Deposição Física de Vapor
RF	<u>R</u> adio <u>F</u> requency – Rádio Frequência
SEM	<u>S</u> canning <u>E</u> lectron <u>M</u> icroscopy - Microscopia Eletrónica de Varrimento*
UNL	<u>U</u> niversidade <u>N</u> ova de <u>L</u> isboa
UTL	<u>U</u> niversidade <u>T</u> écnica de <u>L</u> isboa
XRD	<u>X</u> - <u>R</u> ay <u>D</u> iffraction - Difração de Raios-X*
2D	Duas dimensões
3D	Três dimensões

---

\* Ao longo deste documento sempre que se refere as técnicas utilizadas usa-se as siglas na língua inglesa.





## Índice de Matérias

Agradecimentos.....	V
Nota Prévia.....	VII
Sumário .....	IX
Abstract .....	XI
Simbologia.....	XIII
Simbologia Grega.....	XIII
Acrónimos.....	XV
Índice de Matérias .....	XVII
Índice de Equações .....	XIX
Índice de Figuras .....	XXI
Índice de Tabelas .....	XXV
Capítulo I:    Introdução.....	1
I.1.    Manganites: $A_{1-x}Ln_xMnO_3$ .....	2
I.2.    Plasma.....	3
I.3.    Descarga Luminescente Anómala .....	5
I.4.    Pulverização Catódica.....	6
I.4.1.    Pulverização catódica com rádio frequência assistida por magnetron .....	9
Capítulo II:    Técnicas de Caracterização .....	15
II.1.    XRD: Difração de Raios-X.....	15
II.2.    AFM: Microscopia de Forças Atómicas.....	16
II.3.    SEM: Microscopia Eletrónica de Varrimento.....	21
Capítulo III:    Deposição dos Filmes de Óxidos Mistos .....	23
III.1.    Sistema de Pulverização Catódica.....	23
III.1.1.    Sistema de Vácuo .....	25
III.2.    Cátodo Magnetron.....	25
III.3.    Substratos .....	27
III.3.1.    Limpeza dos substratos.....	27
III.4.    Porta-substratos .....	28
III.5.    Deposição de Filmes de $Ca_{1-x}A_xMnO_3$ ( $A=Sm, Ho, 0 \leq x \leq 0,4$ ) .....	29
III.5.1.    Preparação dos alvos catódicos .....	30
III.5.2.    Condições da descarga.....	32
III.6.    Tratamento térmico .....	33
Capítulo IV:    Caracterização dos filmes de Óxidos Mistos .....	35
IV.1.    Caracterização dos Substratos antes da deposição.....	35
IV.1.1.    Substrato de <i>Fused Silica</i> .....	35

---

IV.1.2. Substrato de Quartzo com filme de ITO pré-depositado.....	36
IV.2. Sistema de $\text{Ca}_{1-x}\text{Sm}_x\text{MnO}_3$ ( $0 \leq x \leq 0,4$ ) .....	36
IV.2.1. Deposições de filmes de $\text{Ca}_{1-x}\text{Sm}_x\text{MnO}_3$ ( $0 \leq x \leq 0,4$ ) em <i>Fused Silica</i> .....	37
IV.2.2. Deposições de filmes de $\text{Ca}_{1-x}\text{Sm}_x\text{MnO}_3$ ( $0 \leq x \leq 0,4$ ) em substrato de quartzo com filme de ITO pré-depositado .....	46
IV.3. Sistema de $\text{Ca}_{1-x}\text{Ho}_x\text{MnO}_3$ ( $0 \leq x \leq 0,4$ ) .....	54
IV.3.1. Deposições de filmes de $\text{Ca}_{1-x}\text{Ho}_x\text{MnO}_3$ ( $0 \leq x \leq 0,4$ ) em <i>Fused Silica</i> .....	54
IV.3.2. Deposições de filmes de $\text{Ca}_{1-x}\text{Ho}_x\text{MnO}_3$ ( $0 \leq x \leq 0,4$ ) em substrato de quartzo com filme de ITO pré-depositado .....	61
IV.4. Discussão dos resultados obtidos .....	67
Capítulo V: Conclusões .....	71
Perspetivas Futuras .....	73
Referências Bibliográficas .....	75

## Índice de Equações

Equação I.1 - Rendimento de Pulverização .....	9
Equação I.2 - Força de Lorentz.....	11
Equação I.3 - Raio de Larmor .....	12
Equação I.4 - Frequência de ciclotrão .....	12
Equação I.5 - Velocidade de deriva .....	12
Equação II.1 - Lei de Bragg.....	15
Equação II.2 - Rugosidade média .....	20
Equação II.3 - Aproximação da Rugosidade Média .....	20
Equação II.4 - Desvio médio quadrático .....	21
Equação II.5 - Aproximação do Desvio médio quadrático .....	21
Equação IV.1 - Espessura dos filmes .....	41



## Índice de Figuras

Figura I.1 - Imagens representativas da estrutura ideal tipo perovskite, de fórmula geral $ABO_3$ .	3
Figura I.2 - Esquema dos quatro estados da matéria.	4
Figura I.3 - Esquema da obtenção de uma descarga em corrente contínua luminescente.	5
Figura I.4 - Representação da formação da descarga luminescente em corrente contínua à pressão de 1 Torr, onde $V_b$ é a tensão de disrupção.	6
Figura I.5 - Esquema das técnicas de produção de revestimentos.	7
Figura I.6 - Diagrama dos tipos de pulverização catódica.	7
Figura I.7 - Esquema representativo de um sistema básico de pulverização catódica.	8
Figura I.8 - Variação da tensão média no eletrodo ao longo do tempo.	10
Figura I.9 - Distribuição espacial da tensão média entre os eletrodos numa descarga luminescente RF.	11
Figura I.10 - Representação esquemática do movimento cicloidal dos eletrões que se dá numa descarga magnetrão.	13
Figura I.11 - Imagem fotográfica do cátodo após deposição, onde é visível a maior zona de erosão.	13
Figura II.1 - Representação esquemática da Lei de Bragg.	16
Figura II.2 - Representação esquemática dos dois tipos de viga, em V e em I.	17
Figura II.3 - Gráfico representativo da dependência da força de interação entre a <i>tip</i> e a amostra em função da distância de separação entre estas.	18
Figura II.4 - Esquemas ilustrativos da deflexão da viga nos modos de funcionamento do AFM: (a) modo contacto, (b) modo não-contacto e (c) modo intermitente.	18
Figura II.5 - Representação esquemática do funcionamento de um microscópio de forças atómicas.	19
Figura II.6 - Esquema representativo da rugosidade média, $R_a$ , sendo x a direção geral do perfil.	20
Figura II.7 - Imagem esquemática da interação entre o feixe de radiação incidente e a amostra.	22
Figura III.1 - Montagem fotográfica com os elementos principais do sistema de pulverização catódica utilizado no âmbito deste projeto. Legenda: (1) Câmara de Vácuo; (2) Cátodo Magnetron; (3) Bomba Turbomolecular; (4) Válvula de alhetas; (5) Tubos de água do sistema de arrefecimento do cátodo; (6) Tubos de água do sistema de arrefecimento da bomba turbomolecular; (7) Interior da câmara de vácuo durante uma deposição; (8) Entrada de ar; (9) Entrada de Ar; (10) Fonte de Tensão RF; (11) Controlador da bomba turbomolecular; (12) Unidade de medida de pressão; (13) Vacuómetro: Pirani; (14) Termopar.	24
Figura III.2 - Representação esquemática do sistema de vácuo utilizado.	25
Figura III.3 - Imagem fotográfica do cátodo magnetron sem blindagem.	26
Figura III.4 - Desenho em corte do cátodo magnetron.	27
Figura III.5 - (a) Porta-substratos utilizado para os substratos de <i>fused silica</i> . (b) Porta-substratos utilizado com capacidade para 4 substratos de ITO. (c) Ordem dos substratos com filme pré-depositado de ITO no porta-substratos.	28
Figura III.6 - Imagem fotográfica do porta-amostras construído.	29
Figura III.7 - Imagem fotográfica do aparato experimental onde se pode observar: (a) Porta-substratos; (b) blindagem; (c) tampa da blindagem.	29
Figura III.8 - Difractograma de raios-X dos nanomateriais de $Ca_{0.9}Sm_{0.1}MnO_3$ , antes da sua utilização nas deposições.	31
Figura III.9 - Fotografia da vista de cima do cátodo com a blindagem.	32
Figura III.10 - Imagem fotográfica do substrato, durante a deposição, já com filme.	33

Figura IV.1 - Difractogramas de raios-X de substratos de <i>fused silica</i> (a) sem tratamento térmico (b) com tratamento térmico a 800°C durante 6h. ....	36
Figura IV.2 - Difractogramas de raios-X de um substrato de quartzo com filme de ITO pré-depositado (a) sem tratamento térmico e (b) com tratamento térmico a 800°C durante 6h. ....	36
Figura IV.3 - Difractograma de raios-X de uma amostra de $\text{Ca}_{0,9}\text{Ho}_{0,1}\text{MnO}_3$ depositado em substrato de <i>fused silica</i> sem tratamento térmico. ....	37
Figura IV.4 - Difractogramas de raios-X dos vários filmes de $\text{Ca}_{0,9}\text{Sm}_{0,1}\text{MnO}_3$ . ....	38
Figura IV.5 - Difractogramas de raios-X dos filmes de $\text{Ca}_{1-x}\text{Sm}_x\text{MnO}_3$ ( $0 \leq x \leq 0,4$ ), onde * corresponde à fase $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ . ....	38
Figura IV.6 - Imagens de SEM, da superfície (lado esquerdo) e da secção transversal (lado direito), dos filmes de $\text{Ca}_{1-x}\text{Sm}_x\text{MnO}_3$ ( $0 \leq x \leq 0,4$ ) depositado em substratos de <i>fused silica</i> . ....	40
Figura IV.7 - Imagens topográficas de AFM dos filmes de $\text{Ca}_{1-x}\text{Sm}_x\text{MnO}_3$ ( $0 \leq x \leq 0,4$ ) depositados em <i>fused silica</i> . ....	42
Figura IV.8 - Variação da rugosidade com o aumento de percentagem de samário no composto, para deposições em substrato de <i>fused silica</i> . ....	44
Figura IV.9 - Imagens AFM (lado esquerdo) dos filmes de $\text{Ca}_{1-x}\text{Sm}_x\text{MnO}_3$ ( $0 \leq x \leq 0,4$ ) em <i>fused silica</i> e respetivo perfil de superfície (lado direito) segundo uma linha horizontal. ....	45
Figura IV.10 - Difractogramas de raios-X dos 4 filmes de $\text{Ca}_{0,9}\text{Sm}_{0,1}\text{MnO}_3$ ( $0 \leq x \leq 0,4$ ) em substrato de quartzo com filme de ITO pré-depositado, após tratamento térmico, onde * <sup>1</sup> corresponde aos picos do filme de ITO. ....	46
Figura IV.11 - Difractogramas de raios-X dos filmes de $\text{Ca}_{1-x}\text{Sm}_x\text{MnO}_3$ ( $0 \leq x \leq 0,4$ ) depositados em substratos de quartzo com filme de ITO pré-depositado onde * <sup>1</sup> corresponde aos picos do filme de ITO e * corresponde à fase $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ . ....	47
Figura IV.12 - Imagens de SEM, da superfície (lado esquerdo) e da secção transversal (lado direito), dos filmes de $\text{Ca}_{1-x}\text{Sm}_x\text{MnO}_3$ ( $0 \leq x \leq 0,4$ ) depositados em substratos de quartzo com filme de ITO pré-depositado. ....	48
Figura IV.13 - Imagens topográficas de AFM dos filmes de $\text{Ca}_{1-x}\text{Sm}_x\text{MnO}_3$ ( $0 \leq x \leq 0,4$ ) depositados em quartzo com filme de ITO pré-depositado. ....	50
Figura IV.14 - Variação da rugosidade com o aumento de percentagem de samário no composto, para deposições em substrato de quartzo com filme de ITO pré-depositado. ....	52
Figura IV.15 - Imagens AFM (lado esquerdo) dos filmes de $\text{Ca}_{1-x}\text{Sm}_x\text{MnO}_3$ ( $0 \leq x \leq 0,4$ ) em substratos de quartzo com filme de ITO e respetivo perfil de superfície (lado direito) segundo uma linha horizontal. ....	53
Figura IV.16 - Difractogramas de raios-X dos filmes de $\text{Ca}_{1-x}\text{Ho}_x\text{MnO}_3$ ( $0 \leq x \leq 0,4$ ), em substrato de <i>fused silica</i> , após tratamento térmico. * Corresponde à fase $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ . ....	54
Figura IV.17 - Imagens de SEM, da superfície (lado esquerdo) e da secção transversal (lado direito), dos filmes de $\text{Ca}_{1-x}\text{Ho}_x\text{MnO}_3$ ( $0 \leq x \leq 0,4$ ) depositados em substratos de <i>fused silica</i> . ....	55
Figura IV.18 - Imagens topográficas de AFM das amostras de filme de $\text{Ca}_{1-x}\text{Ho}_x\text{MnO}_3$ ( $0 \leq x \leq 0,4$ ) depositado em <i>fused silica</i> . ....	57
Figura IV.19 - Variação da rugosidade com o aumento de percentagem de hólmio no composto, para deposições em substratos de <i>fused silica</i> . ....	58
Figura IV.20 - Imagens AFM (lado esquerdo) dos filmes de $\text{Ca}_{1-x}\text{Ho}_x\text{MnO}_3$ ( $0 \leq x \leq 0,4$ ) em <i>fused silica</i> e respetivo perfil de superfície (lado direito) segundo uma linha horizontal. ....	60
Figura IV.21 - Difractogramas de raios-X dos filmes de $\text{Ca}_{1-x}\text{Ho}_x\text{MnO}_3$ ( $0 \leq x \leq 0,4$ ) em substrato de quartzo com filme de ITO pré-depositado, após tratamento térmico onde * <sup>1</sup> corresponde aos picos do filme de ITO e * corresponde à fase $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ . ....	61
Figura IV.22 - Imagens de SEM, superficiais (lado esquerdo) e da secção transversal (lado direito), das amostras de $\text{Ca}_{1-x}\text{Ho}_x\text{MnO}_3$ ( $0 \leq x \leq 0,4$ ) depositado em substratos de quartzo com filme de ITO pré-depositado. ....	62
Figura IV.23 - Imagens topográficas de AFM dos filmes de $\text{Ca}_{1-x}\text{Ho}_x\text{MnO}_3$ ( $0 \leq x \leq 0,4$ ) depositados em quartzo com filme de ITO pré-depositado. ....	64

---

Figura IV.24 - Variação da rugosidade com o aumento de percentagem de hólmio no composto, para deposições em substrato de quartzo com filme de ITO pré-depositado. ....	65
Figura IV.25 - Imagens AFM (lado esquerdo) dos filmes de $\text{Ca}_{1-x}\text{Ho}_x\text{MnO}_3$ ( $0 \leq x \leq 0,4$ ) em substrato de quartzo com filme de ITO e respetivo perfil de superfície (lado direito) segundo uma linha horizontal. ....	66
Figura IV.26 - Linhas de tendência de $R_{\text{rms}}$ das superfícies dos vários filmes em função: da variação da percentagem de hólmio e de samário, nos compostos, em (a) <i>fused silica</i> e em (b) substrato de quartzo com filme de ITO pré-depositado e, também, em função da variação da percentagem de (c) hólmio e de (d) samário nos compostos, para os dois tipos de substratos. ....	68
Figura IV.27 - Imagem fotográfica de substratos de <i>fused silica</i> sem filme e com filme. ....	69





## Índice de Tabelas

Tabela III.1 - Temperatura de síntese das amostras de óxidos mistos utilizadas nas deposições. ....	31
Tabela III.2 - Condições de trabalho utilizadas em todas as deposições efetuadas. ....	32
Tabela IV.1 - Espessuras dos filmes de $\text{Ca}_{1-x}\text{Sm}_x\text{MnO}_3$ ( $0 \leq x \leq 0,4$ ) em <i>fused silica</i> estimadas a partir das imagens de SEM de secção transversal, respetivos desvios padrão e taxas de deposição. ....	41
Tabela IV.2 - Parâmetros de rugosidade e área de superfície calculados a partir das imagens obtidas por AFM dos filmes de $\text{Ca}_{1-x}\text{Sm}_x\text{MnO}_3$ ( $0 \leq x \leq 0,4$ ) depositados em <i>fused silica</i> . ....	43
Tabela IV.3 - Espessuras dos filmes de $\text{Ca}_{1-x}\text{Sm}_x\text{MnO}_3$ ( $0 \leq x \leq 0,4$ ) em substratos de quartzo com filme de ITO pré-depositado estimadas a partir das imagens de SEM de secção transversal, respetivos desvios padrão e taxas de deposição. ....	49
Tabela IV.4 - Parâmetros de rugosidade e área de superfície calculados a partir das imagens obtidas por AFM dos filmes de $\text{Ca}_{1-x}\text{Sm}_x\text{MnO}_3$ ( $0 \leq x \leq 0,4$ ) depositados em quartzo com filme de ITO pré-depositado. ....	51
Tabela IV.5 - Espessuras dos filmes de $\text{Ca}_{1-x}\text{Ho}_x\text{MnO}_3$ ( $0 \leq x \leq 0,4$ ) em <i>fused silica</i> estimadas a partir das imagens de SEM de secção transversal, respetivos desvios padrão e taxas de deposição. ....	56
Tabela IV.6 - Parâmetros de rugosidade e área de superfície calculados a partir das imagens obtidas por AFM dos filmes de $\text{Ca}_{1-x}\text{Ho}_x\text{MnO}_3$ ( $0 \leq x \leq 0,4$ ) depositados em <i>fused silica</i> . ....	58
Tabela IV.7 - Espessuras dos filmes de $\text{Ca}_{1-x}\text{Ho}_x\text{MnO}_3$ ( $0 \leq x \leq 0,4$ ) em substrato de quartzo com filme de ITO pré-depositado estimadas a partir das imagens de SEM de secção transversal, respetivos desvios padrão e taxas de deposição. ....	63
Tabela IV.8 - Parâmetros de rugosidade e área de superfície calculados a partir das imagens obtidas por AFM dos filmes de $\text{Ca}_{1-x}\text{Sm}_x\text{MnO}_3$ ( $0 \leq x \leq 0,4$ ) depositados em quartzo com filme de ITO pré-depositado. ....	65



## Capítulo I: Introdução

Nos últimos anos a preocupação com o meio ambiente tem aumentado, sendo cada vez mais importante procurar alternativas de tratamento mais adequadas, tanto a nível ambiental como a nível económico. O tratamento de resíduos sólidos urbanos tornou-se um problema sério devido ao aumento da população mundial e a alterações nos hábitos de consumo.

Na atualidade os aterros sanitários são a técnica mais comum para o armazenamento de resíduos sólidos urbanos. Nestes aterros formam-se lixiviados, resultantes da percolação de águas pluviais, os quais são altamente complexos, devido à grande variabilidade de metais pesados, compostos orgânicos e inorgânicos. Estes lixiviados se não forem devidamente tratados podem causar poluição nos cursos de água superficiais e subterrâneos. Um método muito comum em Portugal para o tratamento destes efluentes consiste em tratamento biológico.

Embora os processos biológicos apresentem um bom desempenho no tratamento de lixiviados facilmente biodegradáveis, a biodegradabilidade de um lixiviado diminui com a idade do aterro (1).

A pobre biodegradabilidade dos lixiviados dos aterros significa que, na maioria dos casos, uma única tecnologia não é suficiente para atingir níveis aceitáveis de redução da poluição, tendo assim de ser realizadas combinações de processos bio-físico-químicos (2). Alguns dos estudos reportados na literatura incluem o uso de tecnologias tais como a coagulação-floculação, adsorção em carvão ativado, a oxidação química e processos de membranas, entre outros (3). Embora os processos de membranas sejam muito eficazes na remoção de poluentes de efluentes originam uma solução mais concentrada e no caso dos lixiviados é, normalmente, retornada para o tanque de tratamento biológico, aumentando assim a sua concentração em cargas orgânicas e inorgânicas. Assim, é de extrema importância a procura de métodos mais eficientes para o tratamento dos lixiviados.

Recentemente têm sido utilizados processos eletroquímicos na eliminação de poluentes persistentes, os quais têm revelado uma elevada eficiência, sendo ainda considerados "amigos do ambiente". A remoção de iões metálicos (os quais são um dos constituintes dos lixiviados) a partir de técnicas eletroquímicas é um processo bastante comum no ramo industrial. A recuperação/remoção seletiva de metais a partir de soluções pode ser realizada dependendo do material do cátodo e do potencial aplicado no processo eletroquímico. Estudos recentes revelam que os óxidos mistos de fórmula geral  $\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ , onde Ln é um elemento alcalino-terroso e A é uma terra rara, são potenciais candidatos para materiais de cátodo, como é o caso do sistema  $\text{Ca}_{1-x}\text{Ce}_x\text{MnO}_3$  (4) (5) que apresenta características que o tornam um possível candidato para material de cátodo em pilhas alcalinas

(6). Outros estudos revelam que óxidos mistos do tipo  $\text{Ca}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$  ( $\text{A} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Ho}, \text{Sm}, \text{Eu}$ ) são materiais promissores na aplicação como cátodos para redução de metais, sendo que alguns apresentam não só uma boa condutividade elétrica, como estabilidade eletroquímica a potenciais catódicos (5) - (7). No entanto, a sua estabilidade mecânica é fraca, o que condiciona a sua utilização (8). Assim, no presente trabalho propôs-se produzir elétrodos de óxidos mistos do tipo manganite ( $\text{Ca}_{1-x}\text{Ho}_x\text{MnO}_3$  e  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sm}_x\text{MnO}_3$ ) na forma de filme, utilizando pela primeira vez a técnica de pulverização catódica, com o intuito de resolver os problemas relacionados com a estabilidade mecânica, para que a sua utilização seja eficiente (9).

### I.1. Manganites: $\text{A}_{1-x}\text{Ln}_x\text{MnO}_3$

Aos óxidos de manganês dá-se o nome de manganites (10). O estudo sobre estes compostos tem sido alvo de um grande desenvolvimento, o que se deve às possíveis aplicações tecnológicas e às novas formas de obtenção desses compostos. Estes óxidos têm um valor de magnetorresistência muito elevado, propriedade que é denominada de magnetorresistência colossal, CMR, e está relacionada com uma transição metal-isolante induzida pelo campo magnético (11). Esta propriedade permite a sua utilização em dispositivos de sensores de campo magnético e elétrico, bem como em discos rígidos de computadores, gravação magnética, entre outros (10), e foi pela sua descoberta que despoletou novamente o estudo destes materiais pela comunidade científica. Estudos recentes revelaram ainda que as manganites embora se portem como metais de transição isoladores, sem modificações estruturais a temperaturas elevadas, a baixas temperaturas são semicondutores do tipo n (7).

Todavia, não só as características magnéticas destes compostos os tornam alvo de estudos. Outra característica que os torna tão interessantes é o facto de ser possível a formação de óxidos de valência mista (10), o que é o caso dos óxidos usados para o desenvolvimento de elétrodos neste trabalho. Assim, muito embora o maior foco de atenção na comunidade científica estivesse nas manganites com dopagem por buracos (*hole-doped manganites*), devido às suas potenciais aplicações muitos cientistas têm vindo a focar as suas atenções e investigações em manganites dopadas com eletrões (*electron-doped manganites*), com fórmula geral  $\text{A}_{1-x}\text{Ln}_x\text{MnO}_3$  com:  $\text{A} = \text{Ca}$  ou outros metais alcalinos, e  $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Ho}, \text{Sm}, \text{Eu}$  (terras raras) (12). Neste tipo de compostos o que acontece é a substituição parcial do catião  $\text{Ca}^{2+}$  pelo catião trivalente terra rara  $\text{Ln}^{3+}$  (neste caso,  $\text{Ln} = \text{Ho}, \text{Sm}$ ) (12).

As manganites apresentam a estrutura cristalina tipo perovskite. A Figura I.1 mostra a estrutura ideal tipo perovskite, de simetria cúbica e de fórmula geral  $\text{ABO}_3$ . Esta pode ser descrita globalmente como um empilhamento de octaedros  $\text{BO}_6$ , localizando-se o catião A no interstício criado pelo empilhamento de oito octaedros, o que confere à estrutura um carácter tridimensional. O catião A, de maior raio, está situado nos vértices de um cubo que delimita a malha unitária. O catião B, de menor raio, encontra-se no centro desse cubo e os aniões

oxigénio no meio de cada face. Por outro lado, ela pode ser também representada de uma forma mais simples pela sua célula unitária (ver imagem central da Figura I.1). Deste modo, o catião A, de maior raio, está situado nos vértices de um cubo que delimita a malha unitária. O catião B, de menor raio, encontra-se no centro desse cubo e os aniões oxigénio no meio de cada face.

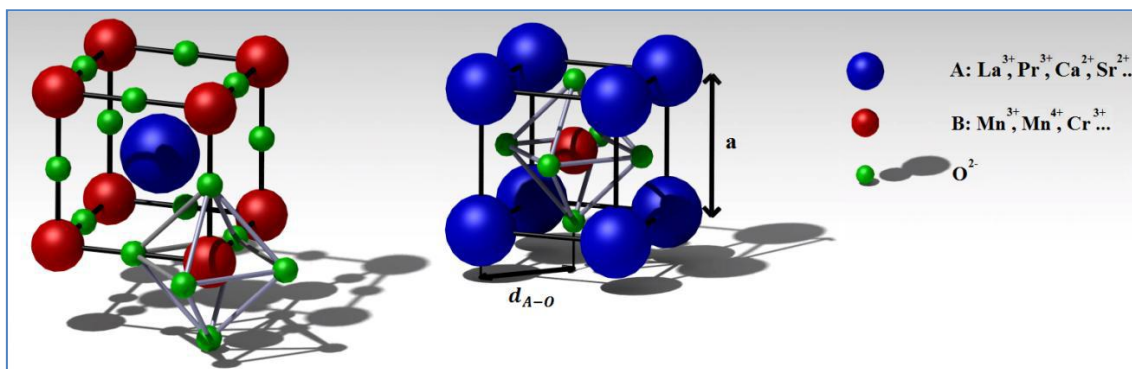


Figura I.1 - Imagens representativas da estrutura ideal tipo perovskite, de fórmula geral  $ABO_3$ .

Estes nanomateriais são, também, bastante utilizados como materiais de revestimento, como cátodos em células combustíveis de óxidos sólidos, como sensores, catalisadores, entre outras aplicações, o que se deve às suas propriedades mecânicas, eletroquímicas, eletrônicas, óticas e catalíticas (10).

Como se pode constatar são imensas as manganites, do tipo  $A_{1-x}Ln_xMnO_3$ , com características favoráveis para os estudos eletroquímicos com aplicações ambientais, porém, neste projeto foram utilizadas manganites com substituição parcial do cálcio por Hólmio ou Samário.

Neste trabalho propõe-se então produzir filmes de óxidos mistos por pulverização catódica de rádio frequência assistida por magnetron. Assim, serão descritos os conceitos fundamentais da física de plasmas e da técnica utilizada.

## I.2. Plasma

O plasma é conhecido como o "quarto estado da matéria" (Figura I.2). À semelhança da passagem de sólido para líquido e de líquido para gás, a passagem de gás para plasma segue o sentido do aumento de energia do sistema. Nessa situação não se verifica transição de fase, mas sim uma desagregação dos átomos e moléculas em iões e partículas carregadas, conferindo um comportamento predominantemente de natureza elétrica. Assim sendo, o plasma pode-se definir como um estado distinto da matéria.

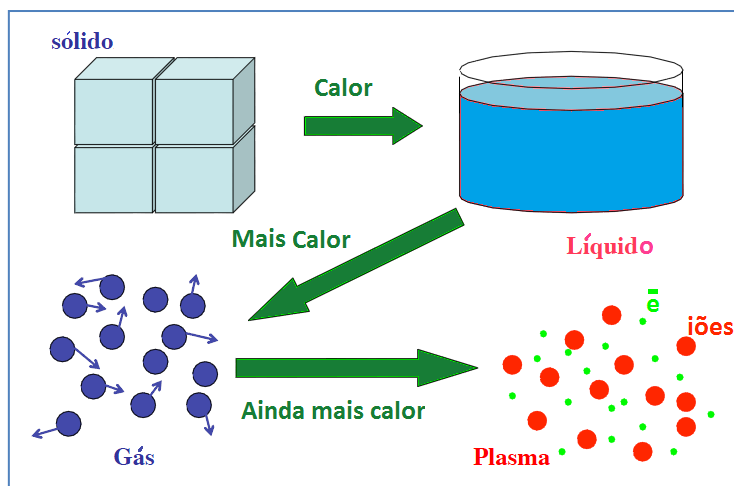


Figura I.2 - Esquema dos quatro estados da matéria.

Este estado é o mais abundante do universo, sendo que cerca de 99% da matéria se encontra na forma de plasma, estando presente em muitas manifestações da natureza, como é o caso das estrelas, dos relâmpagos, das auroras boreais, no espaço interestelar (nuvens de hidrogénio ionizado), na ionosfera terrestre, etc.

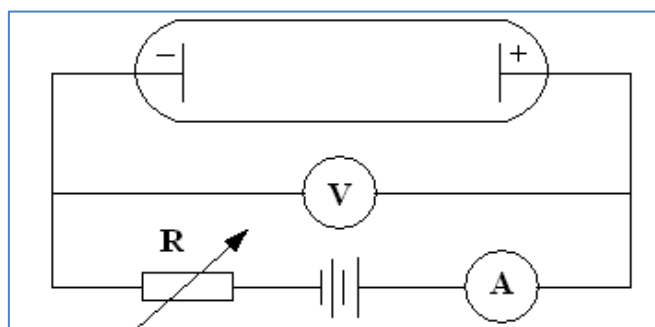
O estado gasoso é constituído por átomos ou moléculas eletricamente neutros, isto é, em cada elemento o número de cargas positivas iguala o número de cargas negativas. No plasma os elementos encontram-se também no estado gasoso, no entanto, trata-se de uma mistura de partículas constituída por partículas carregadas e partículas neutras (13). Estas partículas podem ser iões positivos, eletrões livres e fotões, sendo a quantidade de iões positivos e de eletrões muito semelhante, conduzindo a uma anulação das suas cargas elétricas, sendo então considerado um estado "quasi-neutro". São diversas as formas de gerar plasma. Na natureza é formado quando um gás é exposto a uma temperatura muito elevada, como é o caso das estrelas, ou aquando da existência de radiação altamente energética, como a radiação UV na ionosfera. Em laboratório existem outros processos de obtenção deste estado da matéria, como a fotoionização ou descargas elétricas. O processo aplicado neste trabalho foi a descarga elétrica a baixa pressão.

Este fenómeno tem as mais variadas aplicações, como por exemplo, transformação do momento, em que se usa o plasma como propulsor de foguete, transformação de energia (criação de luz em lâmpadas) (14), modificação de superfícies ou a deposição de filmes como é o caso deste trabalho.

### I.3. Descarga Luminescente Anômala

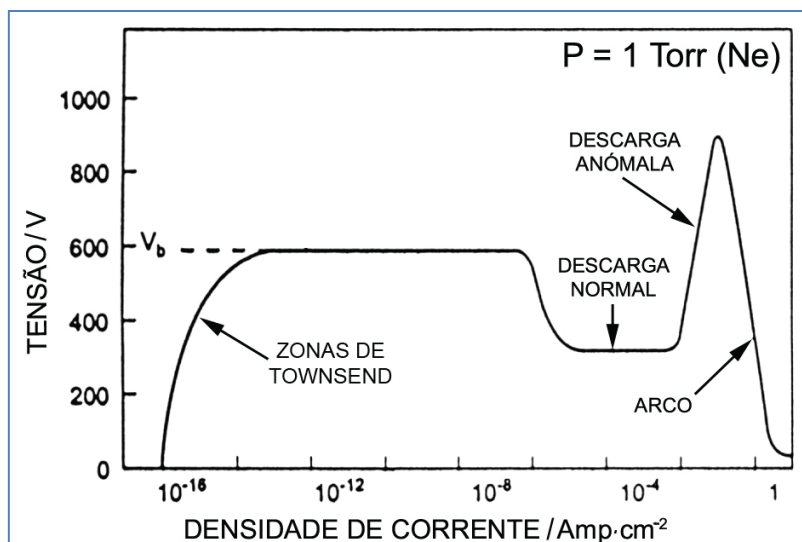
Existem diversas configurações experimentais para originar descargas em gases, entre as quais, descargas DC e RF do tipo dípodo ou auxiliadas por um campo magnético, (tipo magnetrão DC ou RF, respetivamente). A escolha da configuração a usar depende não só da aplicação mas também dos materiais a depositar. As descargas do tipo dípodo DC são o tipo mais simples de descarga, no entanto, atualmente, estas descargas são pouco utilizadas devido ao seu baixo rendimento e por normalmente produzirem filmes que apresentam baixa aderência (15).

Quando um gás a baixa pressão (entre  $10^{-1}$  e  $10^{-3}$  mbar) é atravessado por uma corrente elétrica, gerada por uma diferença de potencial entre dois elétrodos, é originada uma descarga do tipo DC (Figura I.3). A ocorrência deste fenómeno deve-se ao facto do gás não se encontrar completamente neutro, devido à formação espontânea de eletrões livres através da radiação cósmica e radioatividade natural (14). Assim, a aplicação do potencial elétrico aos elétrodos do gás acelera estes eletrões, os quais ionizam átomos ou moléculas do gás da descarga, através de colisões, produzindo catiões e mais eletrões livres. Quando se atinge uma autossustentação da descarga, devido ao efeito de avalanche na produção de eletrões, tem-se a disrupção da descarga. A luminescência que surge nestas descargas resulta da relaxação dos átomos excitados pelo impacto dos eletrões, sendo a sua intensidade dependente da densidade de eletrões que provoca a excitação (16).



**Figura I.3 - Esquema da obtenção de uma descarga em corrente contínua luminescente.**

Uma descarga DC a baixa pressão apresenta vários estágios conforme os regimes de corrente e tensão em que está a operar, os quais estão representados na Figura I.4.



**Figura I.4 - Representação da formação da descarga luminiscente em corrente contínua à pressão de 1 Torr, onde  $V_b$  é a tensão de disrupção.**

O aumento da tensão no gás até ao momento da disrupção leva a que a descarga passe pelas zonas de *Townsend* e pela zona de descarga normal. A zona de descarga anómala, onde há variação da corrente com a tensão de forma direta, é a zona explorada para a deposição de filmes finos. Dada a luminosidade no visível desta região da descarga, esta zona é conhecida como descarga luminiscente anómala ou somente descarga luminiscente.

Este tipo de descargas luminiscentes tem diversas aplicações. A principal aplicação tecnológica destas descargas é a produção de filmes com diferentes propriedades e com os mais variados fins, como por exemplo a produção de filmes finos com elevada refletividade ótica para a indústria automóvel ou para instrumentação física de partículas, a alteração estética de superfícies na indústria de joalharia, entres outros (15).

Neste trabalho foram produzidos filmes através de descargas no regime de descarga anómala, num sistema de pulverização catódica de rádio frequência assistida por magnetron.

#### **I.4. Pulverização Catódica**

Atualmente, a produção de filmes finos tem uma grande importância tecnológica devido à grande variedade de aplicações. Estas películas finas podem ser depositadas por diversas técnicas (ver esquema da Figura I.5).



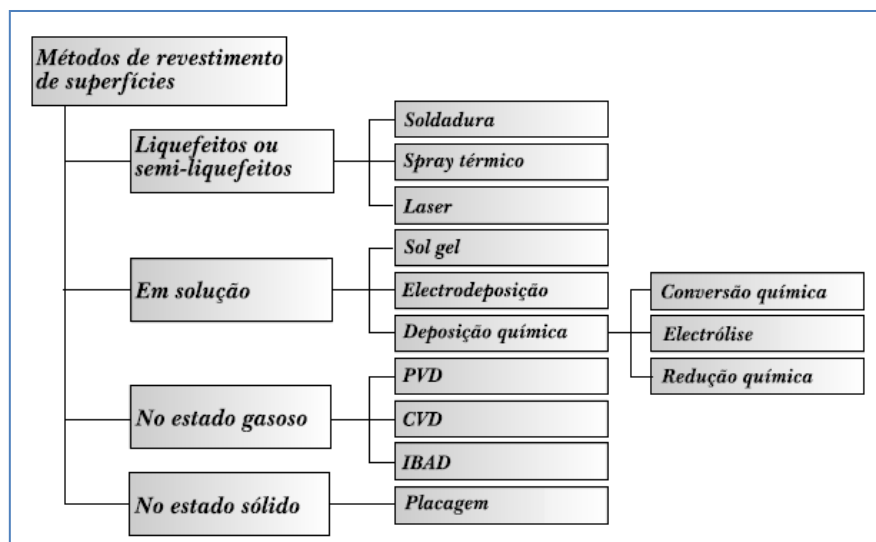


Figura I.5 - Esquema das técnicas de produção de revestimentos.

Neste trabalho foi utilizada a pulverização catódica, ou *sputtering*, a qual se trata de uma técnica de deposição física a partir da fase de vapor (*Physical Vapor Deposition*, PVD). Existem, no entanto, outros tipos de pulverização catódica, como se pode observar no esquema da Figura I.6.

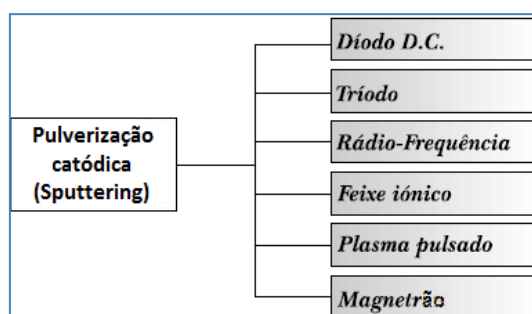


Figura I.6 - Diagrama dos tipos de pulverização catódica.

Nas técnicas de deposição física a partir da fase de vapor, o filme é formado por átomos que são transportados diretamente a partir da fonte para o substrato, por meio de fase gasosa (17).

Num sistema de pulverização catódica é introduzido um gás inerte, o qual é ionizado através de eletrões provenientes de uma diferença de potencial aplicada entre o substrato e o alvo, onde o substrato é o ânodo, e está ligado à terra, e o alvo é o cátodo, e está ligado à fonte de energia. O gás inerte ao ser ionizado fica com carga positiva, sendo então acelerado para o cátodo, onde embate com uma elevada energia cinética, podendo levar à remoção, por transferência de momento, de átomos, ou agregados de espécies moleculares, da superfície. Desta forma, promove o seu transporte para o substrato, formando-se camadas de átomos do alvo no substrato, o que constitui o filme pretendido (18) (19) (20). Tendo em conta os

fenómenos envolvidos é fácil perceber que se trata de um processo complexo, dependente de vários fatores como a natureza do gás, energia cinética e ângulo de incidência do projétil, e ainda da natureza da superfície, isto é, da matriz sólida e dos elementos que compõem a superfície (15).

Durante as colisões dos átomos pulverizados com os constituintes do plasma, estes sofrem uma dispersão, a qual pode ser minimizada se o plasma for mantido a uma pressão adequadamente baixa, de forma a aumentar o livre percurso médio. Esta dispersão exerce influência na taxa de deposição, pois se for elevada a taxa de deposição no substrato será muito baixa. Por outro lado, para uma pressão muito baixa não se consegue ter uma descarga sustentada. A pressão de trabalho tem de ser um valor ótimo, que maximiza a eficiência da descarga. A taxa de deposição depende não só da quantidade de gás fornecido mas também da potência aplicada (21).

São três os regimes que classificam os processos de pulverização catódica (16):

- ✱ *Pulverização perto do limiar* - Regime preferencial para baixas energias de incidência e/ou iões leves;
- ✱ *Cascata linear de colisões* - Consequência da ocorrência de uma série de colisões binárias entre átomos em movimento e estacionários;
- ✱ *Cascata não linear* - Consequência de energias elevadas e bombardeamento com iões pesados.

Na Figura I.7 pode-se observar um esquema ilustrativo de um sistema típico de pulverização catódica, e que corresponde ao sistema utilizado neste trabalho. Como se observa o gás inerte utilizado neste sistema é o Árgon.

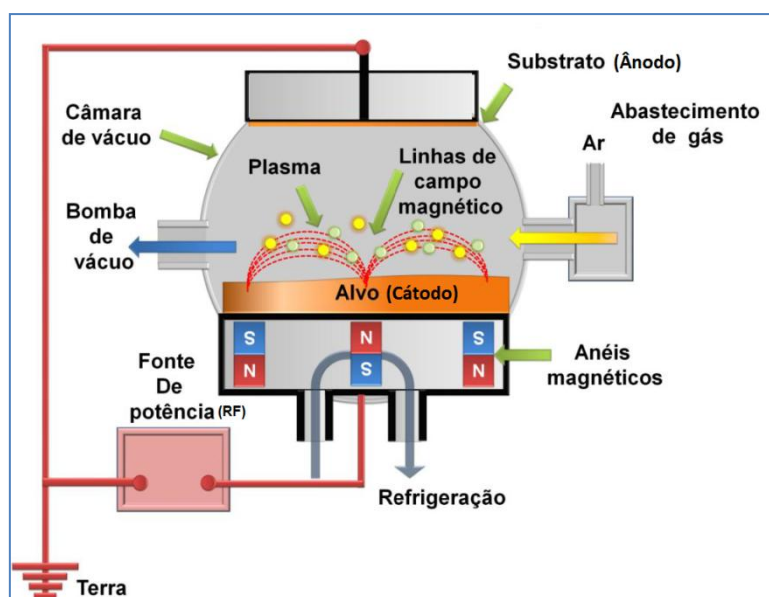


Figura I.7 - Esquema representativo de um sistema básico de pulverização catódica.

O processo de pulverização catódica apresenta inúmeras vantagens relativamente a outras técnicas de deposição de filmes (14) como é o caso de:

- ❖ Permitir não só trabalhar à temperatura ambiente, como a temperaturas controladas através de aquecimento do substrato;
- ❖ Ser possível manter a estequiometria de ligas metálicas no filme;
- ❖ Produzir filmes com boa aderência, resistência mecânica e de elevada pureza (devido às baixas pressões de trabalho);
- ❖ Ser possível implementar sistemas de deslocamento de substratos, permitindo uniformizar as espessuras de revestimento.

Um parâmetro de grande importância nesta técnica é o rendimento de pulverização, o qual mede a eficiência na pulverização e traduz o número de átomos pulverizados, removidos da superfície do alvo, por cada partícula incidente. Este parâmetro é dado pela Equação I.1 (16) (22).

$$Y = \frac{\text{nr de átomos removidos}}{\text{nr de partículas incidentes}}$$

#### Equação I.1 - Rendimento de Pulverização

A eficiência de pulverização depende fortemente de:

- ❖ Tensão aplicada, uma vez que esta cria o campo elétrico e acelera os iões, o que determina a energia disponível para as colisões que levam à ionização;
- ❖ Distância entre o ânodo e o cátodo que deve ser muito mais elevada do que o livre percurso médio dos eletrões, para que grande parte da sua energia seja utilizada na ionização, e não dissipada no ânodo;
- ❖ Pressão do gás, uma vez que determina o livre percurso médio dos eletrões, estando, consequentemente, relacionada com a eficiência de produção de iões que são acelerados contra o alvo catódico.

##### I.4.1. Pulverização catódica com rádio frequência assistida por magnetrão

O modo de pulverização catódica RF à semelhança da pulverização catódica DC (corrente contínua) faz uso da aplicação de uma diferença de potencial elétrico ao gás inerte onde se criam iões positivos.

No entanto, numa descarga díodo DC, durante a deposição de um material não condutor, dá-se uma acumulação de carga na superfície, aumentando o potencial e, por sua vez, leva à extinção da descarga. Tal não acontece quando é usada uma fonte que alterna a

polarização da diferença de potencial entre os elétrodos, o que permite um escoamento da carga acumulada no eléctrodo isolante, mantendo a descarga (23).

A frequências muito elevadas a baixa mobilidade dos iões impede-os de realizarem bombardeamento nos elétrodos. Nos sistemas de rádio frequência é acoplado um eléctrodo (cátodo) à fonte de rádio frequência através de um condensador colocado em série. Este condensador permite a acumulação de carga no cátodo e esta acumulação é muito mais eficaz durante o meio ciclo de coleção de eletrões, de alta mobilidade, do que durante o meio ciclo de coleção de iões. Dá-se, assim, uma acumulação de carga negativa no cátodo enquanto o interior da descarga, onde predominam os iões, se torna uma zona de carga positiva. A Figura I.8 representa a evolução temporal da tensão no cátodo,  $V_{rf}$ , após esta acumulação de carga.

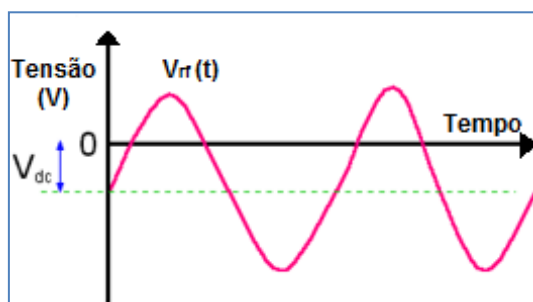
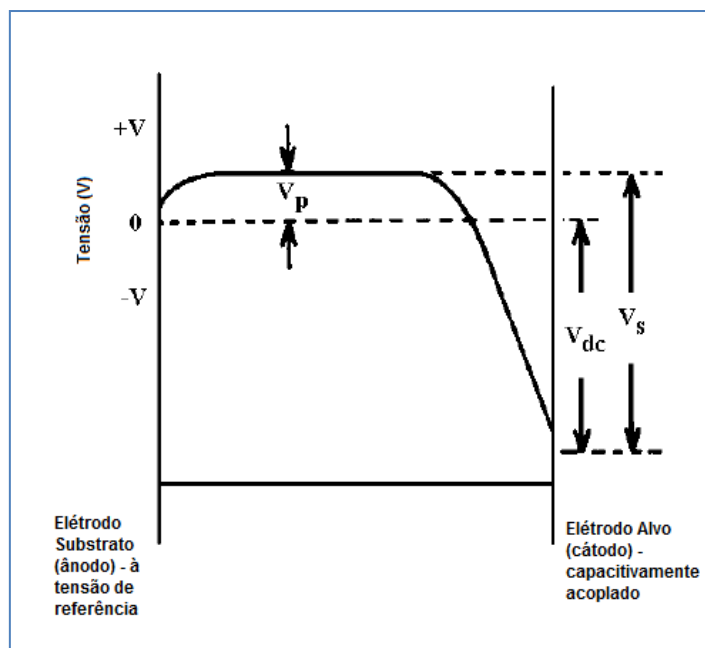


Figura I.8 - Variação da tensão média no eléctrodo ao longo do tempo.

Com uma tensão média no cátodo,  $V_{dc}$ , negativa (aproximadamente igual à amplitude da tensão RF fornecida) e uma tensão média de plasma positiva,  $V_p$ , a tensão média ao longo do espaço entre os dois elétrodos comporta-se como se pode ver na Figura I.9. Neste esquema nota-se uma auto-polarização da descarga, de tensão média  $V_s$ , e observam-se as bainhas de potencial na zona dos elétrodos.



**Figura I.9 - Distribuição espacial da tensão média entre os elétrodos numa descarga luminiscente RF.**

Numa descarga RF, como é o caso, o campo é sentido sobretudo entre os elétrodos, pelo que se um eletrão sofrer uma dispersão provocada por colisão, que o leve a sair do espaço entre elétrodos, não consegue adquirir energia suficiente para ionizar. De modo a solucionar este problema é aplicado um campo magnético, introduzindo magnetos permanentes, ou eletroímãs, com geometria e intensidade adequadas, na base do alvo, paralelamente ao campo RF (24). O campo magnético confina o plasma à vizinhança do cátodo, pois as linhas de campo criadas induzem os eletrões a descreverem órbitas helicoidais, reduzindo assim a probabilidade de ocorrer a dispersão dos eletrões e, conseqüentemente, aumentando a probabilidade de ocorrerem colisões entre eletrões e átomos do gás. Assim, consegue-se obter um aumento da taxa de deposição e uma redução da pressão de trabalho e da tensão elétrica para a mesma corrente elétrica (25). Pressões de trabalho mais baixas são desejadas, uma vez que permitem a redução das colisões sofridas pelos átomos, ou agregados moleculares, na sua trajetória, permitindo deposições mais energéticas e portanto filmes com maior densidade, aderência e pureza (24).

Um eletrão (carga elétrica  $q$ ) envolvido neste tipo de descargas está então sujeito a um campo elétrico,  $\vec{E}$ , e a um campo magnético,  $\vec{B}$ , pelo que adquire a velocidade  $\vec{v}$ , sendo o seu movimento descrito pela força de Lorentz (Equação I.2).

$$\vec{F} = q(\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B})$$

**Equação I.2 - Força de Lorentz**

Na presença de um campo  $\vec{B}$  uniforme e campo  $\vec{E}$  nulo, os eletrões descrevem um movimento helicoidal ao longo das linhas do campo magnético, em torno de um centro de rotação, com um raio,  $r_L$ , chamado raio giro ou de Larmor (Equação I.3), com uma velocidade de deriva (que não é afetada por este campo) e com uma frequência de ciclotrão dada pela Equação I.4.

$$r_L = \frac{m_e \cdot v_{\perp}}{|q|B}$$

**Equação I.3 - Raio de Larmor**

$$\omega_c = \frac{|q|B}{m_e}$$

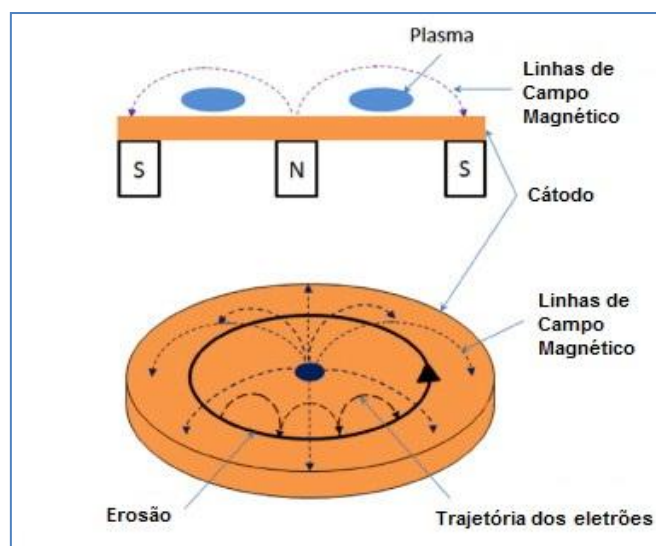
**Equação I.4 - Frequência de ciclotrão**

Quando existe um campo elétrico,  $\vec{E}$ , não paralelo a um campo magnético,  $\vec{B}$ , os eletrões são acelerados, com uma velocidade de deriva (Equação I.5) na direção perpendicular ao campo elétrico e magnético,  $\vec{E} \times \vec{B}$ .

$$\vec{v}_E = \frac{\vec{E} \times \vec{B}}{|q|B}$$

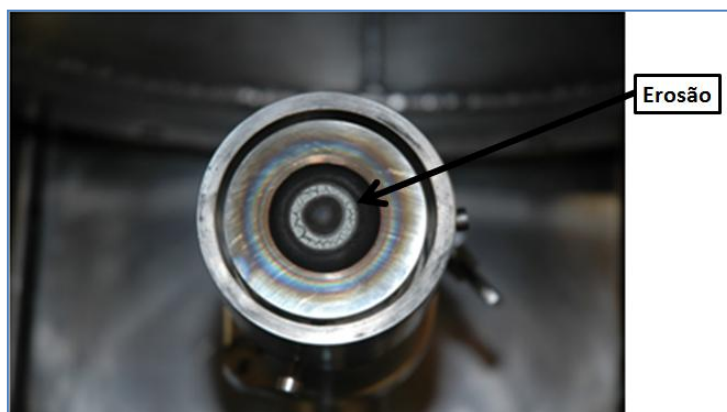
**Equação I.5 - Velocidade de deriva**

Estes movimentos combinados dão origem a um movimento cicloidal, que aquando da aplicação correta de um campo magnético, forma um "loop" de corrente de eletrões secundários, que se pode observar na Figura I.10, tal como os movimentos anteriormente descritos (26). Nesta imagem também se pode observar a erosão, no alvo, causada pela forte concentração de plasma junto ao cátodo.



**Figura I.10 - Representação esquemática do movimento cicloidal dos elétrons que se dá numa descarga magnetrão.**

A erosão acima representada é visível na imagem fotográfica da Figura I.11, do alvo catódico utilizado neste trabalho.



**Figura I.11 - Imagem fotográfica do cátodo após deposição, onde é visível a maior zona de erosão.**





## Capítulo II: Técnicas de Caracterização

O presente capítulo visa a descrição e os conceitos teóricos fundamentais das técnicas utilizadas na caracterização dos filmes produzidos. Os materiais desenvolvidos foram caracterizados do ponto de vista estrutural e morfológico recorrendo às técnicas de Difração de Raios-X, Microscopia de Forças Atômicas e Microscopia Eletrónica de Varrimento. Estas técnicas foram essenciais para a compreensão das propriedades dos filmes, e é a partir dos seus resultados que se tenta estabelecer uma relação entre as propriedades morfológicas, a cristalinidade, o tipo de substrato e os parâmetros de deposição dos filmes (como a potência, a pressão, entre outros).

### II.1. XRD: Difração de Raios-X

A Difração de Raios-X, ou XRD (X-Ray Diffraction), trata-se de uma técnica analítica de caracterização estrutural, não destrutiva, que permite a identificação de uma amostra e a obtenção de informações acerca do seu carácter cristalográfico, isto é, estudar a orientação cristalográfica, tensões, cristalinidade do material e, ainda, o tamanho médio do grão dos filmes (16) (18) (27).

Ao fazer incidir um feixe de raios-X monocromático com determinado ângulo ( $\theta$ ) num material com estrutura cristalina, parte deste é refletida por cada plano ou camada de átomos da rede. A radiação dispersa não se encontra em fase para grande parte das direções, dando por isso origem a interferência destrutiva. No entanto, para certas direções, dependentes dos parâmetros da rede cristalográfica, as ondas eletromagnéticas estão em fase (a intensidade da radiação refletida é máxima), percorrendo distâncias que são múltiplos inteiros,  $n\lambda$ , do comprimento de onda da radiação incidente, levando a uma interferência construtiva e originando o fenómeno de difração dos raios-X. Os casos em que este fenómeno ocorre são explicados pela Lei de Bragg (Equação II.1). Esta estabelece uma relação entre a distância interplanar,  $d_{hkl}$ , onde  $hkl$  são os índices de Miller, o ângulo de incidência,  $\theta$ , e o comprimento de onda da radiação,  $\lambda$  (16) (18) (27).

$$n\lambda = 2d_{hkl} \cdot \sin \theta$$

**Equação II.1 - Lei de Bragg**

A Figura II.1 é um esquema representativo da Lei de Bragg, no qual se pode observar os fenómenos de difração descritos anteriormente.

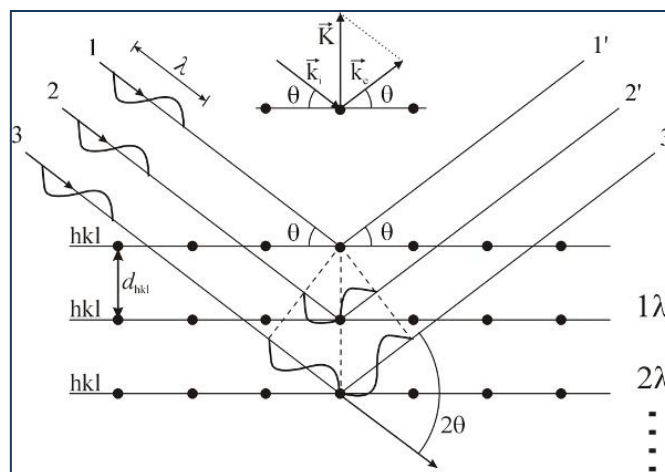


Figura II.1 - Representação esquemática da Lei de Bragg.

O feixe de raios-X tem, normalmente, comprimentos de onda na gama de 0,1 a 10nm, a mesma ordem de grandeza das distâncias interatômicas das redes cristalinas. Por esta razão, esta é a técnica mais indicada para a determinação das fases cristalinas.

Assim, recorreu-se ao XRD para caracterizar os filmes produzidos do ponto de vista estrutural. Os difratogramas foram obtidos à temperatura ambiente num difratómetro automático *Philips Analytical PW 3050/60 X'Pert PRO (theta/2 theta)*, com controlo e aquisição de dados automáticos (*software X'Pert Data Collector (v2.0b)*), equipamento disponível na FCUL através de colaboração com o LPA do CEFITEC. A radiação incidente utilizada para as medições foi a risca  $K\alpha$  de uma ampola de cobre, com uma corrente de 30mA e uma tensão de 40kV. Para o registo dos difratogramas foi feito um varrimento contínuo com uma variação de ângulo  $2\theta$ , entre  $10^\circ$  e  $80^\circ$ , com um passo de  $0,017^\circ$  ( $2\theta$ ) e um tempo de aquisição de 20s/passos. A calibração do difratómetro foi efetuada com o padrão silício, que é adequado para a zona de varrimento requerida para estes compostos. De modo a identificar uma substância cristalina através do seu difratograma recorre-se, geralmente, à comparação das distâncias interplanares,  $d_{hkl}$ , e das intensidades das reflexões observadas com dados já catalogados, como por exemplo, o índice elaborado por "Joint Committee on Powder Diffraction Standard" (JCPDS) (28), que foi utilizado neste trabalho. Neste índice podem encontrar-se milhares de ficheiros correspondentes a amostras cristalinas puras, catalogadas segundo os valores das distâncias reticulares ( $d_{hkl}$ ) referentes às três riscas mais intensas.

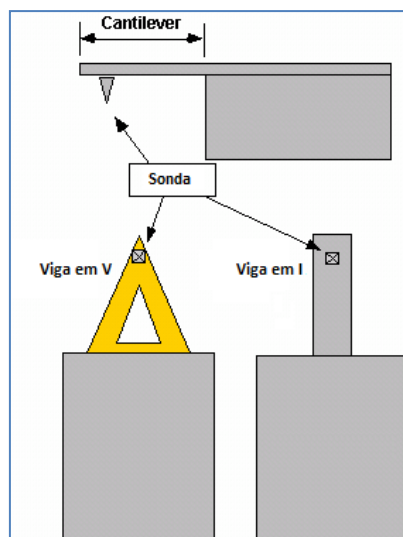
## II.2. AFM: Microscopia de Forças Atómicas

A técnica de microscopia de forças atómicas é uma técnica de varrimento topográfica de alta resolução. Este é um instrumento muito completo e por conseguinte muito utilizado, na atualidade, na maioria dos laboratórios de caracterização de superfícies, uma vez que permite obter imagens de superfícies de materiais à nano-escala, fazer medições e ainda manipulações

nas amostras. Estas ações podem ser realizadas sob várias condições: ao ar, em condições normais de pressão e temperatura, em vácuo ou em meio líquido. Esta técnica permite adquirir imagens de amostras condutoras e não condutoras, não sendo necessária uma preparação prévia, e tem ainda a vantagem de ser uma técnica não destrutiva (16) (29). Para se compreender efetivamente a gama de aplicações do AFM é importante compreender os princípios do seu funcionamento.

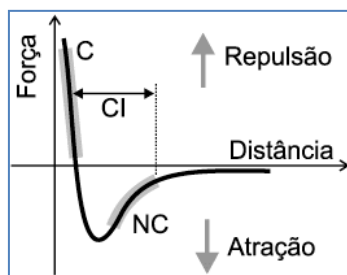
#### *Princípio de funcionamento do AFM*

Esta técnica baseia-se na deteção das forças interatómicas entre a extremidade da *tip*, *ponta da micro viga*, e os átomos mais próximos da superfície durante o varrimento próximo. A micro viga tem geralmente uma ponta integrada na sua extremidade, cuja espessura é bastante fina (cerca de 10 a 20 nm), e a qual é utilizada para fazer o varrimento. Esta pode apresentar geometria em V ou em I (ver Figura II.2). Recorrendo a um feixe laser, que se faz incidir na ponta da viga e que é refletido para um fotodetetor de quatro secções, mede-se os movimentos realizados pela viga, sendo possível monitorizar e quantificar o deslocamento da mesma. O sistema de controlo de *hardware* e *software* do AFM relaciona as diferenças de corrente em cada secção do fotodetetor, sendo assim possível fazer um mapa topográfico e ainda avaliar as forças presentes. São estas propriedades do AFM que tornam possível estudar superfícies com resoluções inferiores ao nanómetro.



**Figura II.2 - Representação esquemática dos dois tipos de viga, em V e em I.**

Como já foi referido nesta técnica deteta-se as forças atômicas existentes entre a *tip* e os átomos superficiais da amostra, forças as quais podem ser de Van der Waals, forças magnéticas e forças Coulombianas. Contudo são, essencialmente, forças de Van der Waals, que podem ser repulsivas ou atrativas dependendo da distância entre os dois. É este fenómeno que provoca a deflexão da viga. Na Figura II.3 pode-se observar o comportamento da força de interação em função da distância entre a *tip* e a amostra.

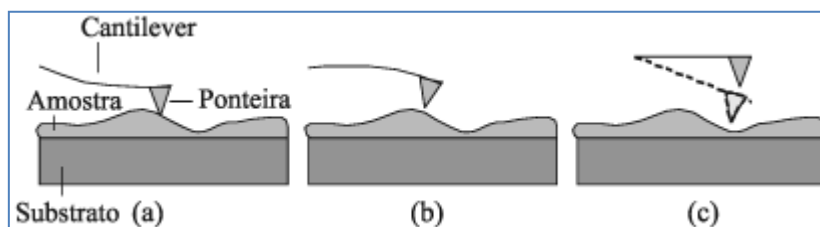


**Figura II.3 - Gráfico representativo da dependência da força de interação entre a *tip* e a amostra em função da distância de separação entre estas.**

Existem dois modos principais de funcionamento do AFM, o modo contacto e o modo não-contacto. Nalguns equipamentos AFM existe ainda disponível um terceiro modo de operação, que consiste numa conjugação de características dos modos de contacto e de não-contacto, designado por modo de contacto intermitente. Na Figura II.4 encontra-se ilustrada a forma como a viga deflete em cada um dos modos. Neste trabalho o modo utilizado para as medições de AFM foi o modo contacto, pelo que se torna importante estudá-lo mais detalhadamente.

#### ❖ Modo Contacto

Neste modo a viga faz o varrimento movimentando-se a poucos ângströms (Å) de distância da superfície, havendo assim "contacto físico" entre a *tip* e a amostra e sendo a força interatômica, entre as duas, repulsiva. Esta repulsão provoca uma deflexão na viga, a qual é pré-determinada pelo operador, e que indica quando estão em contacto. Quando há alterações topográficas na superfície a deflexão da viga altera, o que é detetado pelo fotodetetor. Para voltar à posição pré-determinada, o sistema de controlo altera a posição vertical da viga, através das cerâmicas piezoelétricas, fazendo o registo da informação topográfica da amostra. Este modo é bastante utilizado, no entanto, há a possibilidade de causar danos na amostra (15) (16).



**Figura II.4 - Esquemas ilustrativos da deflexão da viga nos modos de funcionamento do AFM: (a) modo contacto, (b) modo não-contacto e (c) modo intermitente.**

O varrimento é então realizado pela sonda sensível, constituída pela viga e a ponta (*tip*), esta sonda é posicionada pelas cerâmicas piezoelétricas, nas três direções (xyz), com uma elevada precisão. O aparelho é ainda constituído pelo sistema eletrónico de controlo e

pelo computador através do qual é feito o controlo e a sincronização dos parâmetros de varrimento, e também a geração e apresentação das imagens. A Figura II.5 mostra a constituição da cabeça do aparelho AFM. Esta cabeça deve ser colocada numa mesa anti-vibração ativa, para evitar a interferência de vibrações exteriores nas medições.

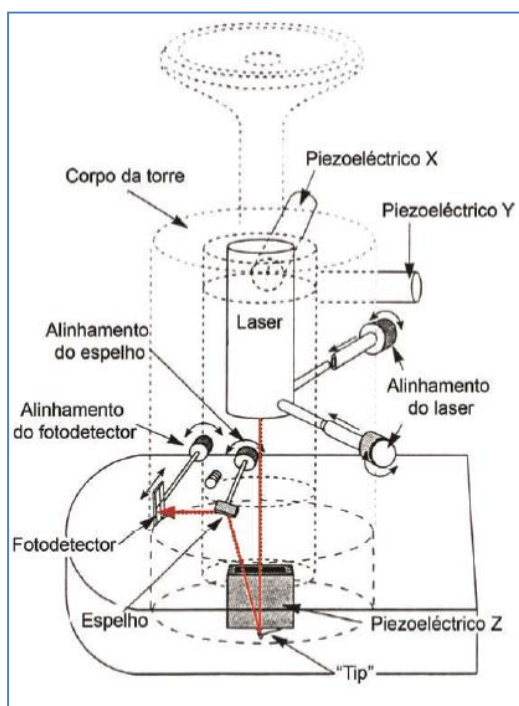


Figura II.5 - Representação esquemática do funcionamento de um microscópio de forças atômicas.

Neste trabalho o equipamento utilizado foi um *AFM Explorer TMX2000* da *Topometrix*, o qual dispõe de duas cabeças de varrimento, uma de  $100\ \mu\text{m} \times 100\ \mu\text{m}$ , em que o posicionamento e o varrimento são efetuados por três piezoeletrônicos independentes e perpendiculares entre si, e outra de  $2,2\ \mu\text{m} \times 2,2\ \mu\text{m}$ , constituída por uma única cerâmica tubular, a qual produz movimento nos três eixos (xyz) (15).

Como foi já mencionado são diversas as informações sobre o filme que se podem obter através desta técnica, no entanto, no âmbito deste trabalho foram estudados apenas três parâmetros (*scan range*,  $R_a$ ,  $R_{rms}$ ), os quais são descritos mais detalhadamente de seguida.

#### ❖ *Scan Range*

Este parâmetro corresponde à área a ser varrida. Esta é representada pela medida do lado do quadrado que limita a área. Neste caso o *scan range* foi de  $1\ \mu\text{m}$ , para que se pudesse ter uma boa resolução.

#### ❖ *Rugosidade*

A rugosidade de uma amostra pode ser avaliada a partir de vários parâmetros. Os parâmetros mais referidos na literatura e os quais foram estudados neste trabalho foram a rugosidade média,  $R_a$ , e o desvio médio quadrático,  $R_{rms}$ .

➤ *Rugosidade média*

A rugosidade média,  $R_a$ , corresponde à média aritmética do módulo do afastamento de todos os pontos do perfil de rugosidade,  $h(x)$ , relativamente à linha média, para o comprimento de amostragem,  $L$  (ver Figura II.6) (16) (14) (30). Esta é representada pela Equação II.2 e pode ser aproximada à Equação II.3.

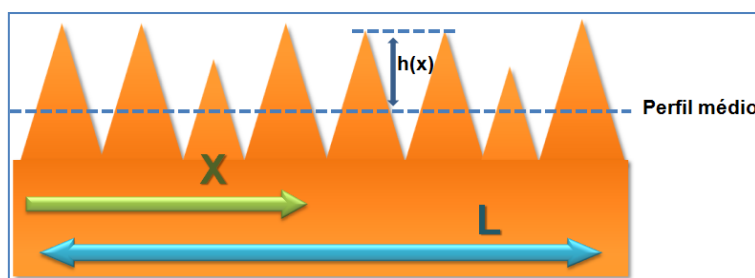
$$R_a = \frac{1}{L} \int_0^L |h(x)| dx$$

**Equação II.2 - Rugosidade média**

$$R_a = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |h_i(x)|$$

**Equação II.3 - Aproximação da Rugosidade Média**

$h_i(x)$  é o afastamento de um determinado ponto  $i$  e  $n$  o número total de pontos considerados.



**Figura II.6 - Esquema representativo da rugosidade média,  $R_a$ , sendo  $x$  a direção geral do perfil.**

É ainda de salientar o facto de  $R_a$ , sendo um valor médio nem sempre ser um bom indicativo do estado da superfície.

➤ *Desvio médio quadrático*

O desvio médio quadrático,  $R_{rms}$  (*Root Mean Square*), é dado pela Equação II.4 e pode ser aproximado para a Equação II.5. O seu quadrado representa a variação da altura do perfil da superfície em relação à altura média. Neste caso, o quadro da altura aumenta o efeito das irregularidades que se afastam da média (14) (16) (31).

$$R_{rms} = \sqrt{\frac{1}{L} \int_0^L |h(x)|^2 dx}$$

**Equação II.4 - Desvio médio quadrático**

$$R_{rms} = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |h_i(x)|^2}$$

**Equação II.5 - Aproximação do Desvio médio quadrático**

Os parâmetros  $R_a$  e  $R_{rms}$  são expressos em unidades de medida ( $\mu\text{m}$  ou  $\text{nm}$ ).

Nos casos em que a superfície da amostra se trata de uma superfície bastante plana, isto é, possui um perfil cujos desvios da sua linha média são pouco significativos, os valores de  $R_a$  e  $R_{rms}$  são muito próximos. Pelo contrário, quando se mede uma superfície onde existem grandes diferenças topográficas como buracos ou picos, estes dominam a estatística da superfície, resultando em maiores valores de  $R_{rms}$  do que de  $R_a$ .

Para tornar possível a comparação dos parâmetros anteriormente referidos foram realizadas quatro medições para cada amostra, todas com o mesmo *scan range* e com a mesma ponta. O AFM foi devidamente calibrado antes de cada medição, com recurso a uma grelha de calibração. Posteriormente, as imagens topográficas foram analisadas no programa *Gwyddion* (32), um *software* de análise de dados, como será explicado em maior detalhe no Capítulo IV.

### II.3. SEM: Microscopia Eletrónica de Varrimento

As características morfológicas da superfície e a espessura dos filmes depositados foram obtidas recorrendo à técnica Microscopia Eletrónica de Varrimento, no microscópio eletrónico do IST da UTL *FEG-SEM JEOL JSM-7001F*.

Com esta técnica é possível obter imagens da superfície das amostras, com uma elevada resolução, da ordem de 10nm e também da secção transversal o que permite estimar o valor da espessura dos filmes depositados.

O processo que está na origem destas imagens consiste em fazer um varrimento com um feixe de eletrões na superfície a analisar. O feixe de varrimento é obtido fazendo passar corrente elétrica muito baixa num filamento, tem energias típicas da ordem das dezenas de keV e é rigorosamente focado através de um sistema de lentes eletromagnéticas (16). Os eletrões incidentes ao colidirem com a amostra dão origem a vários fenómenos. Da interação entre os eletrões incidentes e os átomos da superfície podem então resultar eletrões retrodifundidos, com energia igual à dos incidentes, eletrões de Auger e secundários, com menor energia, fótons de alta energia, raios-X, ou ainda fótons na banda do visível, a chamada luminescência catódica, como se pode observar na Figura II.7 (33). A análise da radiação X emitida das amostras pode conter informação qualitativa e quantitativa, permitindo estimar a composição química da amostra em causa (16) (18) (34).



Figura II.7 - Imagem esquemática da interação entre o feixe de radiação incidente e a amostra.

Para tornar a superfície dos filmes mais condutora e ajudar na obtenção das imagens, estes são, por norma, previamente revestidos por uma película fina de um material metálico, como o ouro ou o crómio. Neste trabalho foi depositado um filme de crómio com uma espessura de 27 nm, que foi depositado por pulverização catódica, durante 60s a uma taxa de deposição de 27nm/min.



## Capítulo III: Deposição dos Filmes de Óxidos Mistos

Neste capítulo pretende-se apresentar e descrever o sistema experimental, assim como os procedimentos utilizados para a otimização do sistema e para a deposição dos filmes. Os procedimentos descritos foram igualmente utilizados em todas as deposições efetuadas.

### III.1. Sistema de Pulverização Catódica

O sistema de pulverização catódica utilizado no âmbito deste trabalho é um sistema que foi implementado e construído no LPA do CEFITEC, tendo sido posteriormente adaptado e otimizado para utilização no projeto em que este trabalho se insere.

O sistema de deposição é constituído por:

- \* Câmara (câmara de vácuo) onde são feitas as deposições e que contém:
  - ❖ Cátodo cilíndrico planar;
  - ❖ Porta-substratos.
- \* Restante sistema de vácuo;
- \* Sistema de medição de temperatura no porta-substratos (Termopar ligado a um termómetro, *Fluke 50D K/J Thermometer*);
- \* Fonte de tensão RF, *Eni Power Systems Plasmaloc 2-HF*, regulável em potência, que fornece tensão ao cátodo, enquanto o porta-substratos e o resto da câmara estão ligados à massa.

O sistema de medição da temperatura foi implementado no decorrer deste trabalho. A temperatura foi medida por um termopar do tipo k, que foi colocado junto ao porta-substratos.

A Figura III.1 é uma montagem fotográfica em que se mostra os componentes principais do sistema de pulverização catódica utilizado neste trabalho.

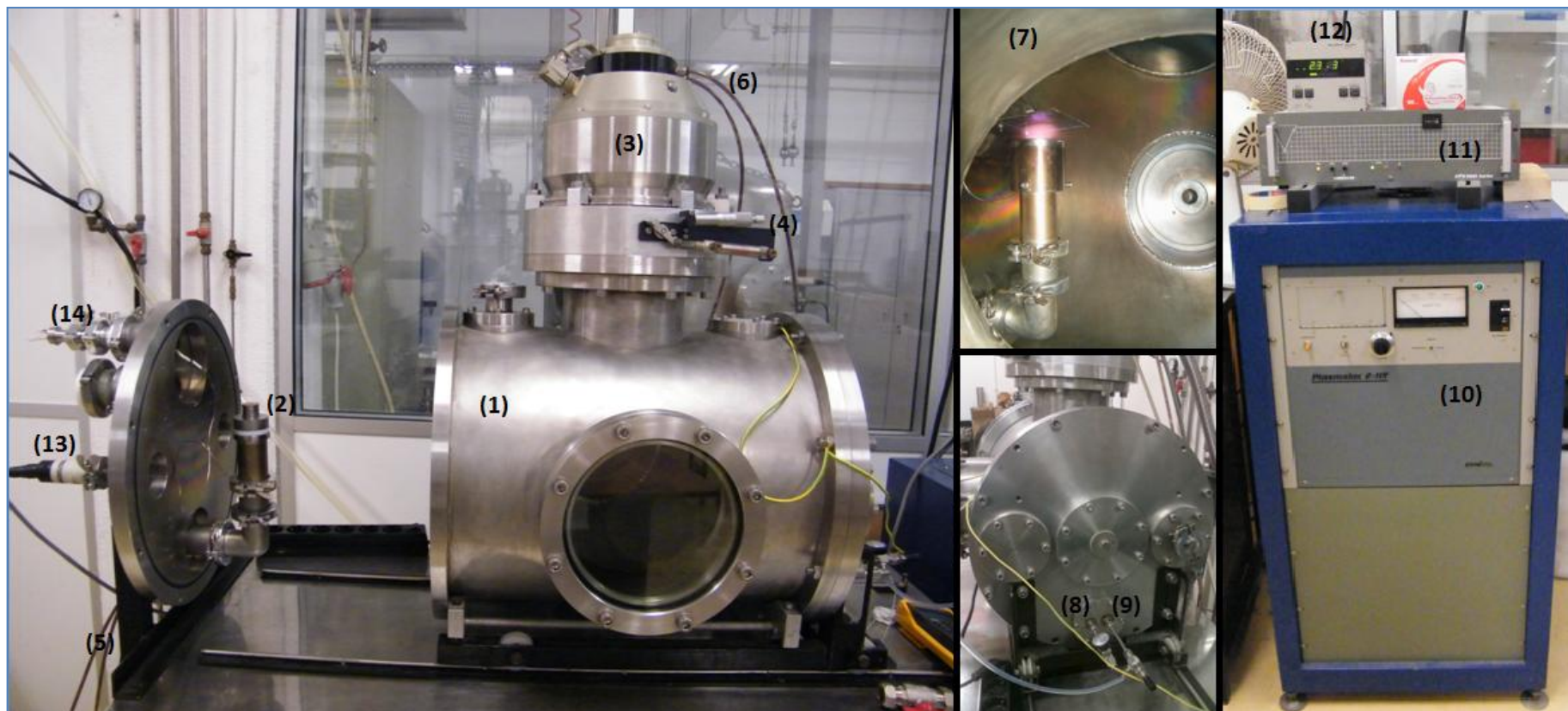


Figura III.1 - Montagem fotográfica com os elementos principais do sistema de pulverização catódica utilizado no âmbito deste projeto. Legenda: (1) Câmara de Vácuo; (2) Cátodo Magnetrão; (3) Bomba Turbomolecular; (4) Válvula de alhetas; (5) Tubos de água do sistema de arrefecimento do cátodo; (6) Tubos de água do sistema de arrefecimento da bomba turbomolecular; (7) Interior da câmara de vácuo durante uma deposição; (8) Entrada de ar; (9) Entrada de Ar; (10) Fonte de Tensão RF; (11) Controlador da bomba turbomolecular; (12) Unidade de medida de pressão; (13) Vacuómetro: Pirani; (14) Termopar.

### III.1.1. Sistema de Vácuo

O sistema de vácuo consiste numa câmara de vácuo, à qual estão ligadas uma bomba rotatória (*Edwards 5 E2M5*) e uma bomba turbomolecular (*CFV 900 turbo Alcatel*). A bomba rotatória é uma bomba de vácuo primário, que trabalha desde a pressão atmosférica até pressões da ordem de  $10^{-3}$  mbar. A bomba turbomolecular é responsável pelo vácuo secundário e a gama em que funciona é de  $10^{-2}$  a  $10^{-7}$  mbar; esta bomba é controlada pelo respetivo controlador e é arrefecida através de um sistema interno de água. A pressão é medida por uma unidade de medida de pressão, *Balzers TPG 300 total pressure Controller*. A esta estão ligados dois sensores de pressão, um vacuómetro do tipo *pirani*, *Balzers TPR 010*, diretamente ligado à câmara de vácuo e um vacuómetro *penning* *IKR 050*, situado na conduta que liga as duas bombas. O primeiro funciona desde a pressão atmosférica até pressões da ordem de  $10^{-3}$  a  $10^{-4}$  mbar, o segundo funciona no intervalo de  $10^{-2}$  a  $10^{-7}$  mbar (35) (36).

O sistema acima descrito está representado em forma de esquema na Figura III.2 (36).

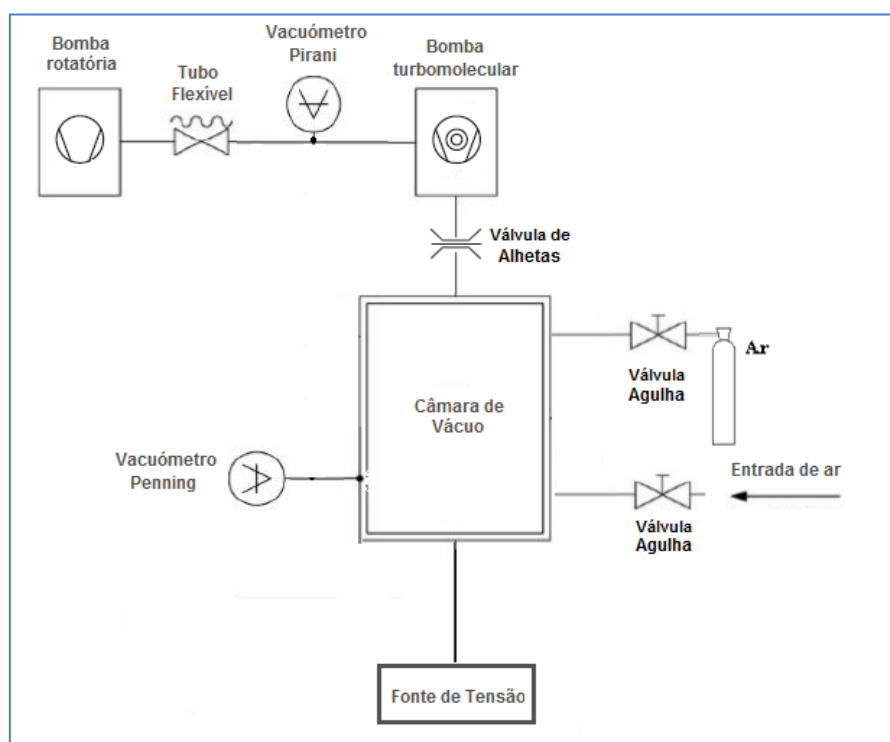
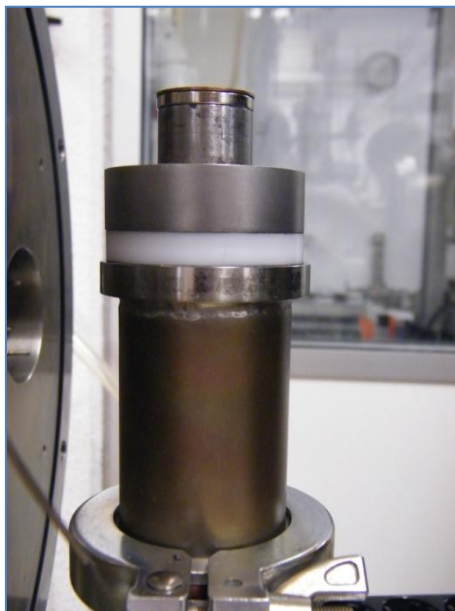


Figura III.2 - Representação esquemática do sistema de vácuo utilizado.

### III.2. Cátodo Magnetron

O cátodo magnetron utilizado neste trabalho é um protótipo que foi especialmente concebido e construído para este trabalho, de forma a que possibilitasse a utilização de alvos de cerca de 25 mm de diâmetro sob a forma de pó compactado. Este protótipo foi desenvolvido

pelo LPA e maquinado pelo técnico do CEFITEC. O cátodo é planar cilíndrico (Figura III.3) e é constituído por: corpo, sistema magnético (magnetos permanentes), alvo, blindagem e suporte isolador, conforme o esquema da Figura III.4. Embora a potência de trabalho seja baixa obtém-se uma densidade de corrente significativa, pelo que é necessário arrefecimento do cátodo com um circuito interno de água.



**Figura III.3 - Imagem fotográfica do cátodo magnetrão sem blindagem.**

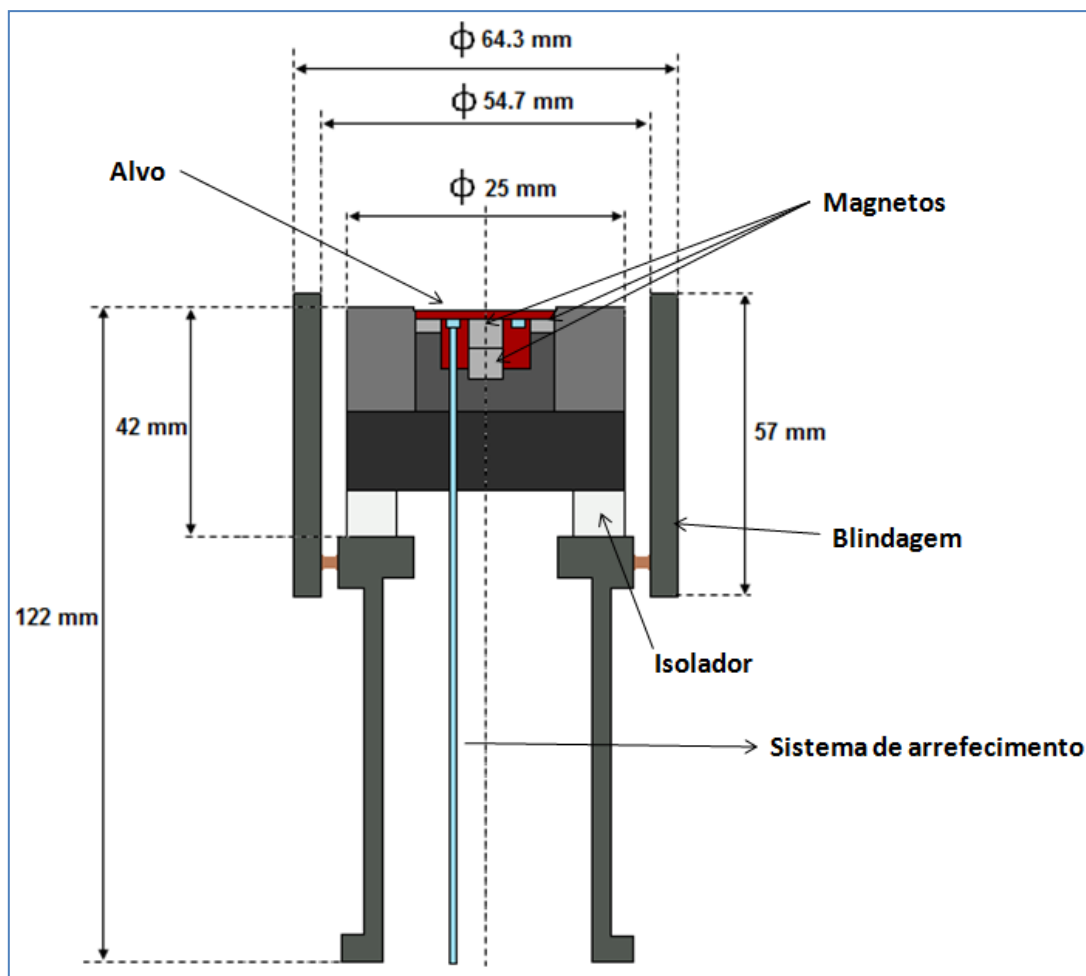


Figura III.4 - Desenho em corte do cátodo magnetrão.

### III.3. Substratos

Os filmes foram depositados em dois tipos de substratos: substratos de *fused silica*, com dimensões de 25 mm x 40 mm, e substratos de quartzo com uma película de ITO pré-depositada pelo fabricante, com dimensões de 10 mm x 20 mm. Os primeiros são substratos não condutores, os segundos são condutores devido ao filme de ITO. A escolha deste tipo de substratos deve-se à sua aplicabilidade como elétrodos e também à necessidade de se efetuar um tratamento térmico posterior a temperaturas elevadas ( $T = 800^{\circ}\text{C}$ ) para promover o crescimento cristalino dos filmes de óxidos mistos.

#### III.3.1. Limpeza dos substratos

De modo a remover qualquer contaminação orgânica existente nos substratos, foi feita uma limpeza prévia dos substratos. Esta limpeza consistiu no seguinte procedimento:

- Os substratos foram lavados, sucessivamente, durante cerca de 5 minutos com cada uma das seguintes soluções:
  - Acetona;
  - Isopropanol;
  - Água destilada.
- Feita a lavagem dos substratos, secou-se com azoto comprimido. Este procedimento de limpeza dos substratos foi utilizado com o intuito de maximizar a pureza dos filmes depositados (sem contaminações provenientes dos substratos).

### III.4. Porta-substratos

Neste sistema estão disponíveis três porta-substratos, dois já existentes e um que foi construído durante este trabalho. Devido às diferenças nas dimensões dos substratos foram essencialmente usados dois porta-substratos. Um porta-substratos com capacidade para um substrato de dimensões 25 mm x 40 mm (substrato de *fused silica*) (Figura III.5 (a)), permitindo assim a produção de apenas um filme em cada deposição. Para os substratos de menores dimensões (10 mm x 20 mm) existe um porta-substratos com capacidade para 4 substratos (Figura III.5 (b)), onde se coloca os substratos com a ordem representada na Figura III.5 (c).

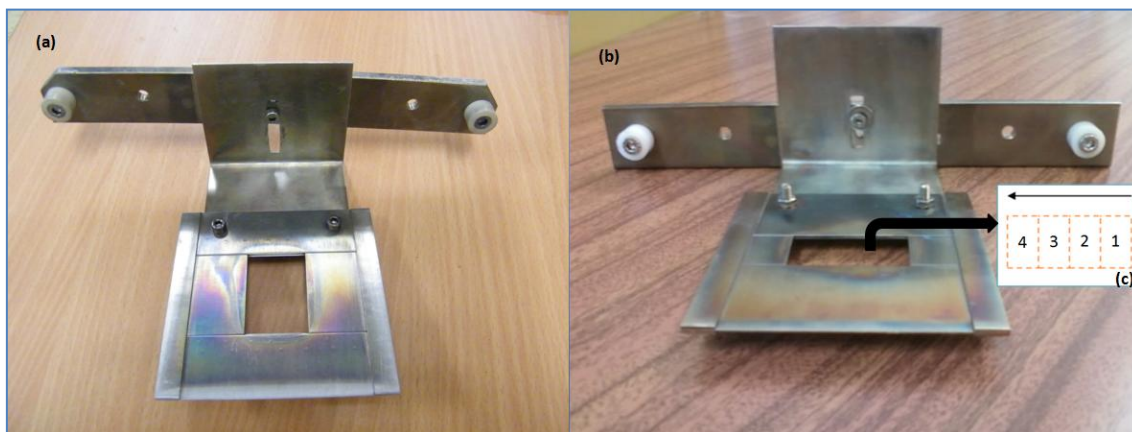


Figura III.5 - (a) Porta-substratos utilizado para os substratos de *fused silica*. (b) Porta-substratos utilizado com capacidade para 4 substratos de ITO. (c) Ordem dos substratos com filme pré-depositado de ITO no porta-substratos.

O porta-substratos construído é de alumínio e tem capacidade para 4 substratos com dimensões de 10 mm x 10 mm e 4 substratos com dimensões de 10mm x 20 mm. Os cortes para colocar os substratos foram projetados no *software Autocad* e feitos num equipamento *Route Pro 2005 (Bungard)*. Na Figura III.6 encontra-se a imagem do porta-substratos já concluído.





Figura III.6 - Imagem fotográfica do porta-amostras construído.

Como se pode observar na Figura III.7 os substratos são colocados a cerca de 20 mm de distância do alvo.

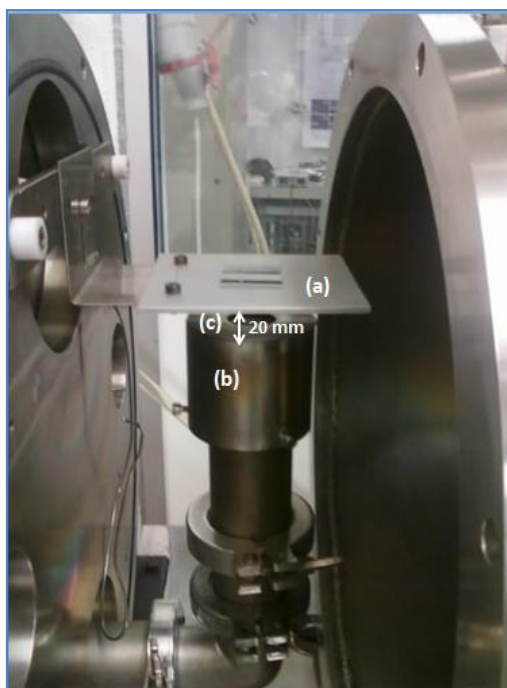


Figura III.7 - Imagem fotográfica do aparato experimental onde se pode observar: (a) Porta-substratos; (b) blindagem; (c) tampa da blindagem.

### III.5. Deposição de Filmes de $\text{Ca}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ ( $\text{A}=\text{Sm}, \text{Ho}$ , $0 \leq x \leq 0,4$ )

Neste trabalho foram produzidos diversos filmes, sendo que numa primeira fase os ensaios realizados tiveram como objetivo testar o sistema e também otimizar as condições de

deposição, nomeadamente pressão de trabalho, potência aplicada, tempo de deposição e distância do cátodo ao substrato, tendo em conta as características pretendidas (elevada aderência e boa estabilidade mecânica).

Para os ensaios eletroquímicos são necessárias pelo menos duas amostras de cada composição, ou seja, dois elétrodos iguais. Por esta razão, foram produzidas 3 amostras de cada composição em substratos de *fused silica*, utilizando exatamente os mesmos parâmetros de deposição; como já foi mencionado, dada a dimensão dos substratos de *fused silica* apenas se pode colocar um substrato no porta-substratos. O mesmo não foi necessário para as deposições em substrato com filme de ITO, pois em cada deposição são produzidos 4 filmes.

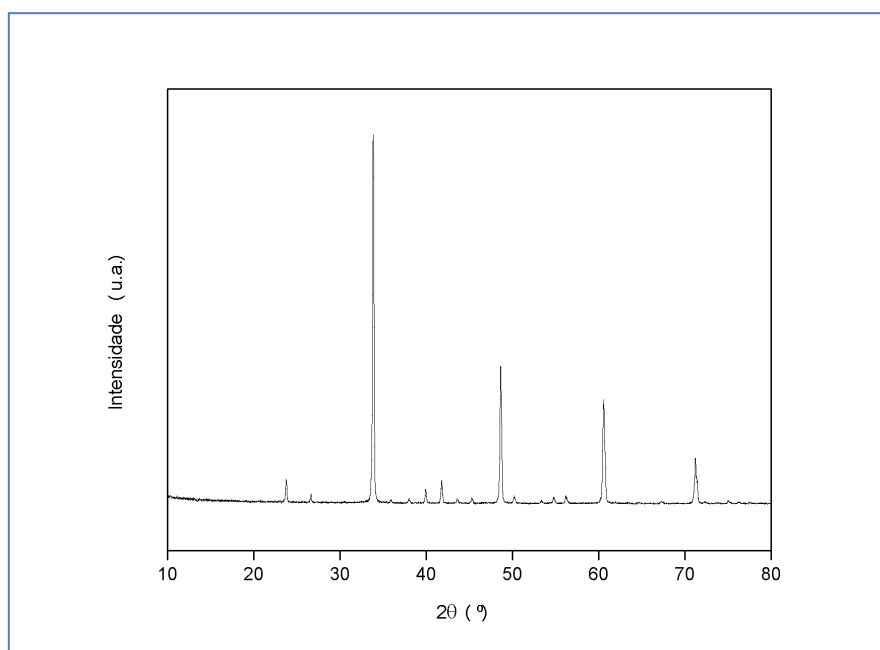
### III.5.1. Preparação dos alvos catódicos

Para utilizar as amostras dos óxidos mistos em forma de nano-pós no sistema de pulverização catódica para a deposição dos filmes é necessária uma preparação prévia. O primeiro passo da preparação consiste em triturar o pó num almofariz de ágata. Este procedimento é realizado com o objetivo de diminuir ao máximo o tamanho do grão e, também, eliminar cristais possivelmente formados. A possível formação destes cristais deve-se ao facto dos pós serem reutilizados em depósitos consecutivos. De seguida, mistura-se estes pós com acetona, formando uma solução pastosa que é colocada no cátodo, sobre o cobre, deixando-se a acetona evaporar. Para que se possa obter uma descarga estável e sem a interferência de partículas da amostra no plasma produzido é necessário que a superfície da pastilha seja o mais uniforme possível.

Na manipulação destes pós é importante ter alguns cuidados de segurança, já que estes pós contêm terras-raras, que são metais reativos, especialmente a altas temperaturas, ou quando finamente divididos (em forma de nano-partículas) são altamente prejudiciais se inalados. Assim, deve usar-se bata, luvas, máscara e óculos de proteção durante todo o processo.

Todas as composições utilizadas foram previamente sintetizadas na FCUL pelo método de auto-combustão usando como combustível o ácido cítrico. De forma a obter amostras puras na forma de pós finamente divididos, foram ensaiadas diferentes temperaturas de aquecimento entre 600 e 1000 °C. A evolução das reações de síntese foi monitorizada por difração de raios-X de pós, tendo-se obtido fases puras com estrutura tipo perovskite. A título de exemplo apresenta-se um difratograma na Figura III.8 da amostra de  $\text{Ca}_{0.9}\text{Sm}_{0.1}\text{MnO}_3$  em pó utilizada como alvo catódico, que mostra uma fase pura com estrutura perovskite.





**Figura III.8 - Difratoograma de raios-X dos nanomateriais de  $\text{Ca}_{0.9}\text{Sm}_{0.1}\text{MnO}_3$ , antes da sua utilização nas deposições.**

Na Tabela III.1 encontram-se as temperaturas de síntese para os sistemas  $\text{CaMnO}_3$ ,  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sm}_x\text{MnO}_3$  e  $\text{Ca}_{1-x}\text{Ho}_x\text{MnO}_3$ , que foram utilizados como alvos catódicos.

**Tabela III.1 - Temperatura de síntese das amostras de óxidos mistos utilizadas nas deposições.**

Composição	Temperatura de Síntese (°C)
$\text{CaMnO}_3$	900
$\text{Ca}_{1-x}\text{Sm}_x\text{MnO}_3$	1000
$\text{Ca}_{1-x}\text{Ho}_x\text{MnO}_3$	900

Depois de preparada a solução pastosa e colocada no cátodo é necessário colocar a blindagem com uma distância de cerca de 2 mm do cátodo (conforme a Figura III.9). Após a montagem da blindagem, coloca-se o porta-amostras e a(s) respetiva(s) amostra(s).

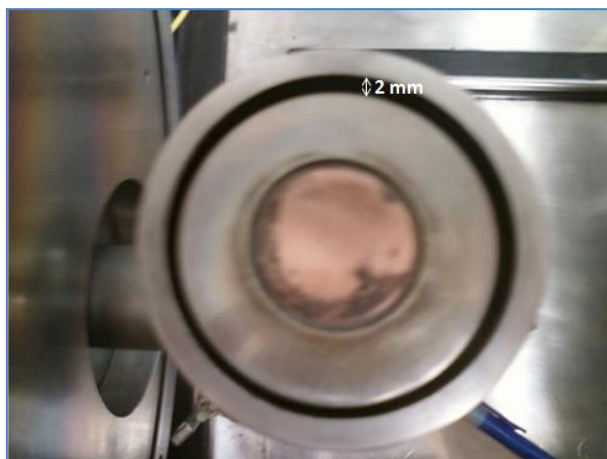


Figura III.9 - Fotografia da vista de cima do cátodo com a blindagem.

### III.5.2. Condições da descarga

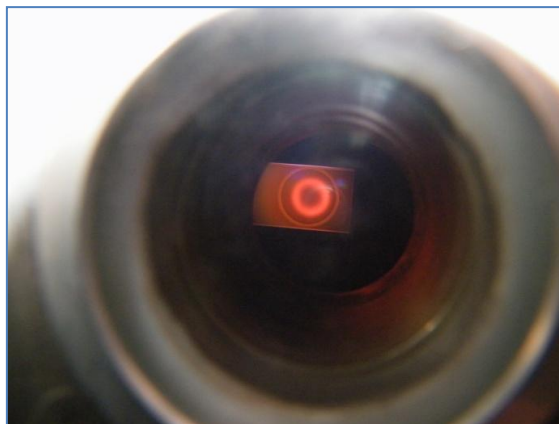
Os elétrodos de óxidos mistos são então produzidos numa câmara de vácuo, pelo que, após a preparação do sistema, é necessário colocá-lo em vácuo. Como já se referiu, são utilizadas duas bombas, rotatória e turbomolecular para atingir a pressão pretendida, que corresponde à pressão de limpeza e é cerca de  $5 \times 10^{-5} \text{ mbar}$ . Quanto menor for o seu valor menor será a probabilidade de contaminação dos filmes. Para se poder introduzir árgon na câmara, fecha-se parcialmente a válvula de alhetas, e introduz-se então Ar até a pressão atingir cerca de  $2 \times 10^{-2} \text{ mbar}$ . Esta é a pressão necessária para dar origem ao plasma. Assim, liga-se a fonte RF e aumenta-se gradualmente a potência até 25W (potência de trabalho), criando o plasma. Após o começo da descarga luminescente diminui-se a pressão até  $2,3 \times 10^{-3} \text{ mbar}$ , sendo esta a pressão de trabalho. É importante a verificação da pressão ao longo da deposição, e caso seja necessário coloca-se de novo a  $2,3 \times 10^{-3} \text{ mbar}$ .

Todas as deposições foram então efetuadas com as mesmas condições de trabalho, que se encontram na Tabela III.2.

Tabela III.2 - Condições de trabalho utilizadas em todas as deposições efetuadas.

Potência Aplicada (W)	25
Pressão de trabalho (mbar)	$2,3 \times 10^{-3}$
Impedância de plasma ( $\Omega$ )	600
Frequência da fonte RF (kHz)	100
Tempo de deposição (min)	80
Distância Alvo-Substrato (mm)	20

A fotografia da Figura III.10 corresponde à perspetiva superior da câmara de vácuo, a partir da qual se pode observar a descarga e a deposição do filme no substrato.



**Figura III.10 - Imagem fotográfica do substrato, durante a deposição, já com filme.**

Durante as várias deposições observou-se que o plasma é bastante mais estável quando o alvo é do tipo  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sm}_x\text{MnO}_3$  do que do tipo  $\text{Ca}_{1-x}\text{Ho}_x\text{MnO}_3$ . Assumindo as propriedades dos elementos isolados e uma vez que o Ho tem momento magnético superior ao do Sm (sendo o maior de todos os elementos), considera-se que este facto pode levar à atenuação do campo magnético do cátodo, e logo provocar uma maior instabilidade do plasma para os depósitos dos óxidos com Ho.

De um modo geral, a temperatura dos substratos medida com o termopar no final das deposições atinge, em média, cerca de 80°C. A temperatura mais elevada registada foi 90°C, temperatura muito inferior à necessária para se obter a estrutura cristalina perovskite.

### **III.6. Tratamento térmico**

Uma vez que se verificou por XRD, que os filmes depositados são amorfos, foi necessário efetuar-se tratamento térmico de forma a promover crescimento de filmes cristalinos. O tratamento térmico foi feito num forno tubular *TERMOLAB, Fornos Eléctricos, Lda*, a uma temperatura de 800°C, ao ar durante 6 horas (com aquecimento e arrefecimento em rampa, de 5°C por minuto) e utilizando barquinhas de alumina *DEGUSSIT*.



## Capítulo IV: Caracterização dos filmes de Óxidos Mistos

Neste Capítulo são apresentados os resultados obtidos no decorrer do trabalho experimental efetuado. Como foi referido anteriormente foram produzidos vários filmes de óxidos mistos para a mesma composição em dois tipos de substratos, utilizando exatamente os mesmos parâmetros de deposição. Todos os filmes foram caracterizados sistematicamente do ponto de vista estrutural e morfológico por XRD, SEM e AFM. Como se verificou, pela caraterização efetuada que não havia diferenças significativas entre as várias amostras para a mesma composição, apenas se apresenta nesta análise uma amostra por composição, em ambos os substratos utilizados. Os dois sistemas de óxidos estudados serão inicialmente analisados em separado e no final do capítulo far-se-á uma comparação entre as propriedades de ambos os sistemas.

### IV.1. Caracterização dos Substratos antes da deposição

Os dois tipos de substratos foram caracterizados por XRD de modo a analisar a sua influência nas propriedades dos filmes obtidos; esta caraterização foi realizada aos dois tipos de substratos antes do tratamento térmico e depois de terem sido sujeitos a tratamento térmico semelhante ao que os filmes dos óxidos mistos foram sujeitos.

#### IV.1.1. Substrato de *Fused Silica*

A Figura IV.1 mostra os difratogramas referentes a um substrato de *fused silica*, com e sem tratamento térmico, onde se pode verificar a inexistência de cristalinidade, isto é, o substrato é amorfo, nos dois casos.

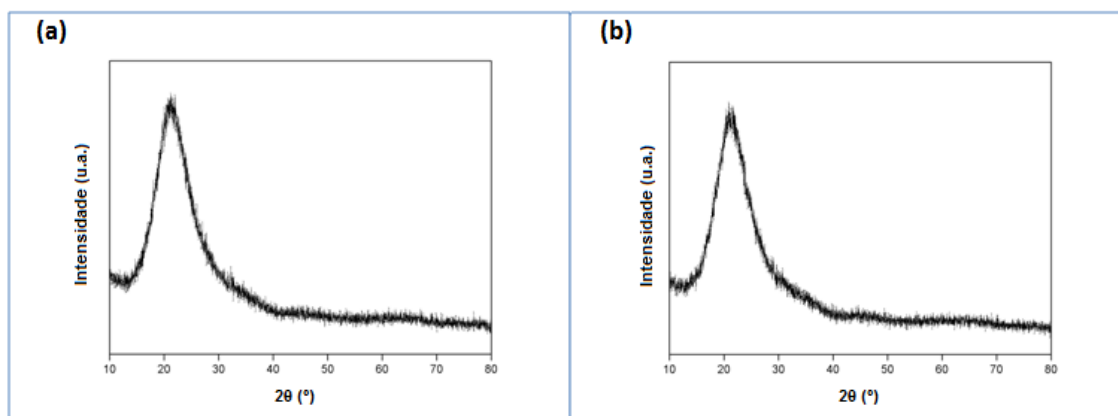


Figura IV.1 - Difratogramas de raios-X de substratos de *fused silica* (a) sem tratamento térmico (b) com tratamento térmico a 800°C durante 6h.

#### IV.1.2. Substrato de Quartzo com filme de ITO pré-depositado

Como se pode verificar os difratogramas do substrato com uma película de ITO pré-depositado, antes e após tratamento térmico a 800°C, durante 6 horas (Figura IV.2), mostram a existência de picos de difração correspondentes ao filme de ITO. Verifica-se, ainda, um ligeiro aumento da cristalinidade do filme de ITO após o tratamento térmico.

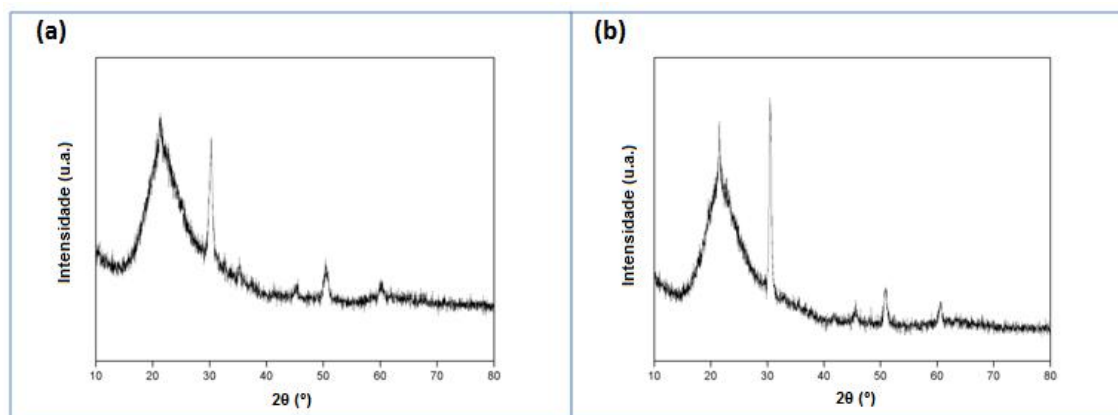


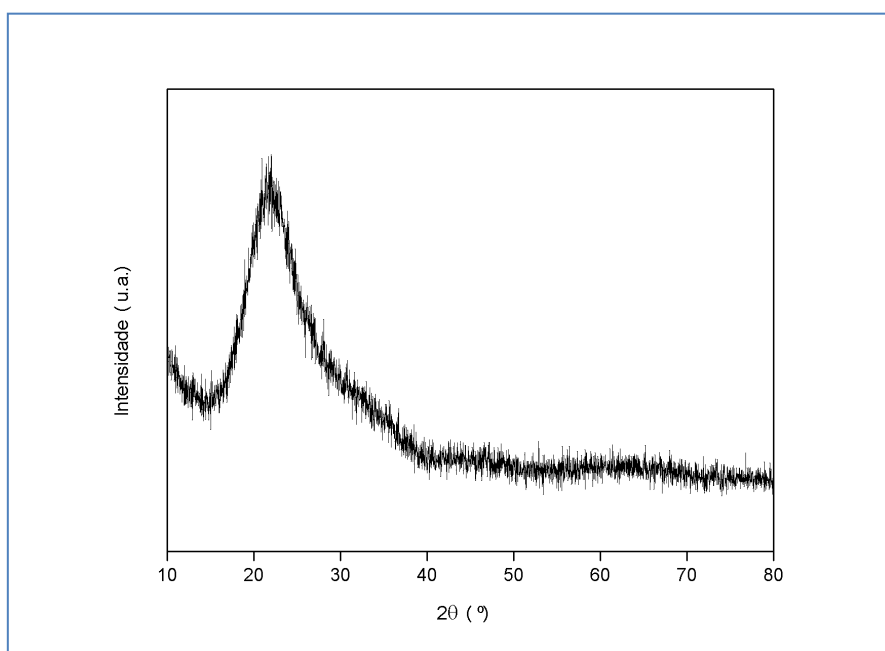
Figura IV.2 - Difratogramas de raios-X de um substrato de quartzo com filme de ITO pré-depositado (a) sem tratamento térmico e (b) com tratamento térmico a 800°C durante 6h.

#### IV.2. Sistema de $\text{Ca}_{1-x}\text{Sm}_x\text{MnO}_3$ ( $0 \leq x \leq 0,4$ )

Ao longo do trabalho experimental foram realizados vários ensaios para deposição de filmes de  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sm}_x\text{MnO}_3$ , com  $0 \leq x \leq 0,4$ , de acordo com o procedimento e parâmetros de deposição mencionados no Capítulo III.

IV.2.1. Deposições de filmes de  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sm}_x\text{MnO}_3$  ( $0 \leq x \leq 0,4$ ) em *Fused Silica*

A Figura IV.3 mostra o difratograma de um filme de  $\text{Ca}_{0,9}\text{Sm}_{0,1}\text{MnO}_3$  em *fused silica* sem tratamento térmico, o qual é apresentado a título de exemplo e onde se pode observar que os filmes sem tratamento térmico não têm estrutura cristalina, sendo completamente amorfos. Desta forma, como se referiu no Capítulo III, foi necessário submeter todos os filmes a tratamento térmico a 800°C durante 6 horas ao ar, de forma a promover o crescimento cristalino. Todos os resultados apresentados a seguir são correspondentes aos filmes depois de terem sido sujeitos a tratamento térmico.



**Figura IV.3 - Difratograma de raios-X de uma amostra de  $\text{Ca}_{0,9}\text{Ho}_{0,1}\text{MnO}_3$  depositado em substrato de *fused silica* sem tratamento térmico.**

Como já foi mencionado anteriormente foram produzidos 3 filmes para cada composição em substratos de *fused silica*, mas apenas um será apresentado como representativo do conjunto, uma vez que se verificou por XRD que os filmes produzidos para a mesma composição em deposições diferentes (mas com os mesmos parâmetros de deposição) não apresentam diferenças significativas (Figura IV.4).

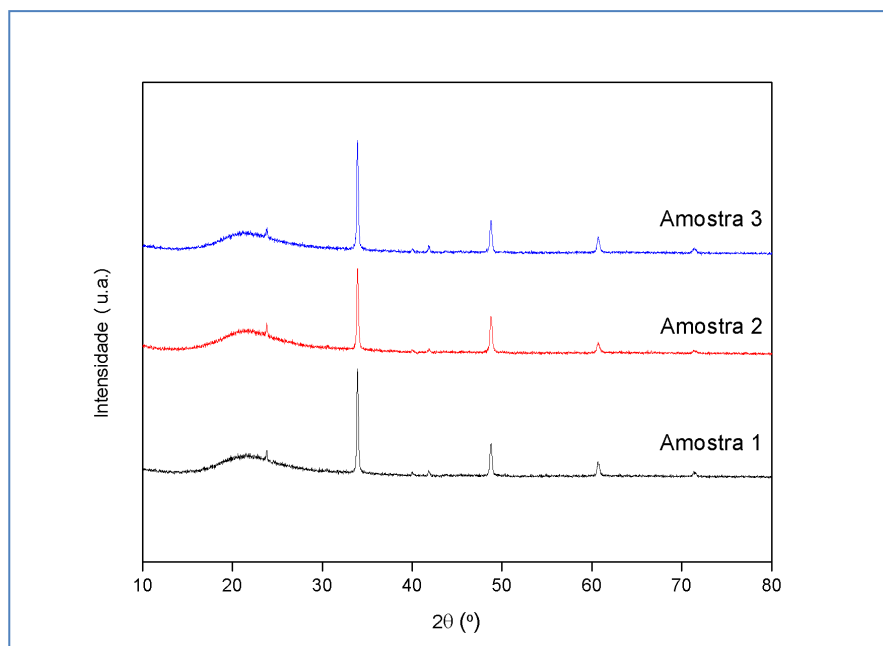


Figura IV.4 - Difratomogramas de raios-X dos vários filmes de  $\text{Ca}_{0,9}\text{Sm}_{0,1}\text{MnO}_3$ .

Na Figura IV.5 são apresentados os difratogramas dos filmes depositados utilizando alvos de  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sm}_x\text{MnO}_3$  para  $0 \leq x \leq 0,4$ . Observa-se que todos os filmes apresentam estrutura cristalina perovskite, à exceção do filme obtido a partir do alvo de  $\text{CaMnO}_3$ , que apresenta maioritariamente a fase  $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$  (indicada no respetivo difratograma).

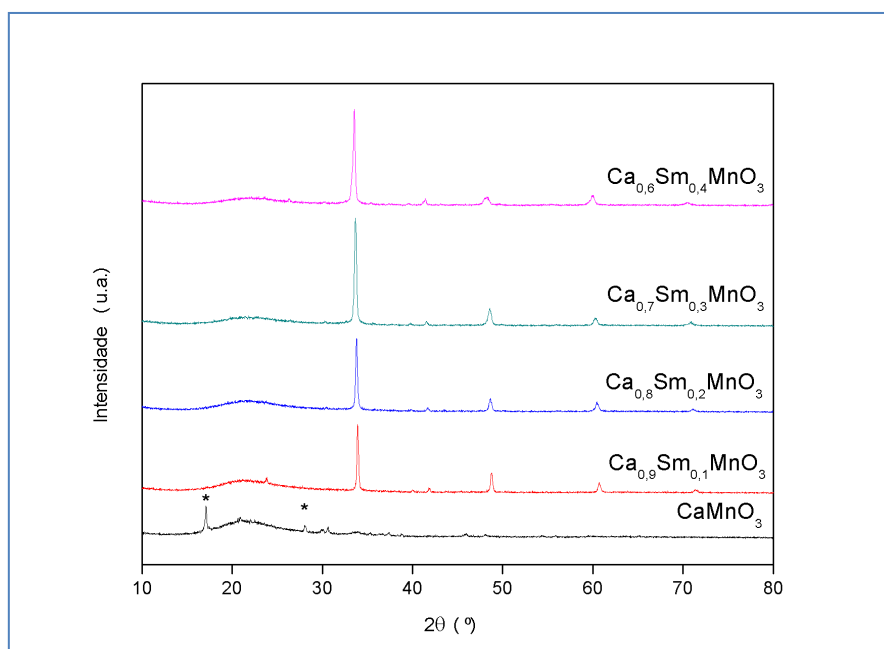


Figura IV.5 - Difratomogramas de raios-X dos filmes de  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sm}_x\text{MnO}_3$  ( $0 \leq x \leq 0,4$ ), onde \* corresponde à fase  $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ .



Da caracterização destes filmes com a técnica de SEM resultaram as imagens da superfície e da secção transversal que são apresentadas na Figura IV.6. As imagens da superfície foram tiradas com uma ampliação de 80.000x e as imagens da secção transversal com ampliação de 50.000x para os filmes de  $\text{CaMnO}_3$  e  $\text{Ca}_{0,9}\text{Sm}_{0,1}\text{MnO}_3$  e 30.000x para os restantes.

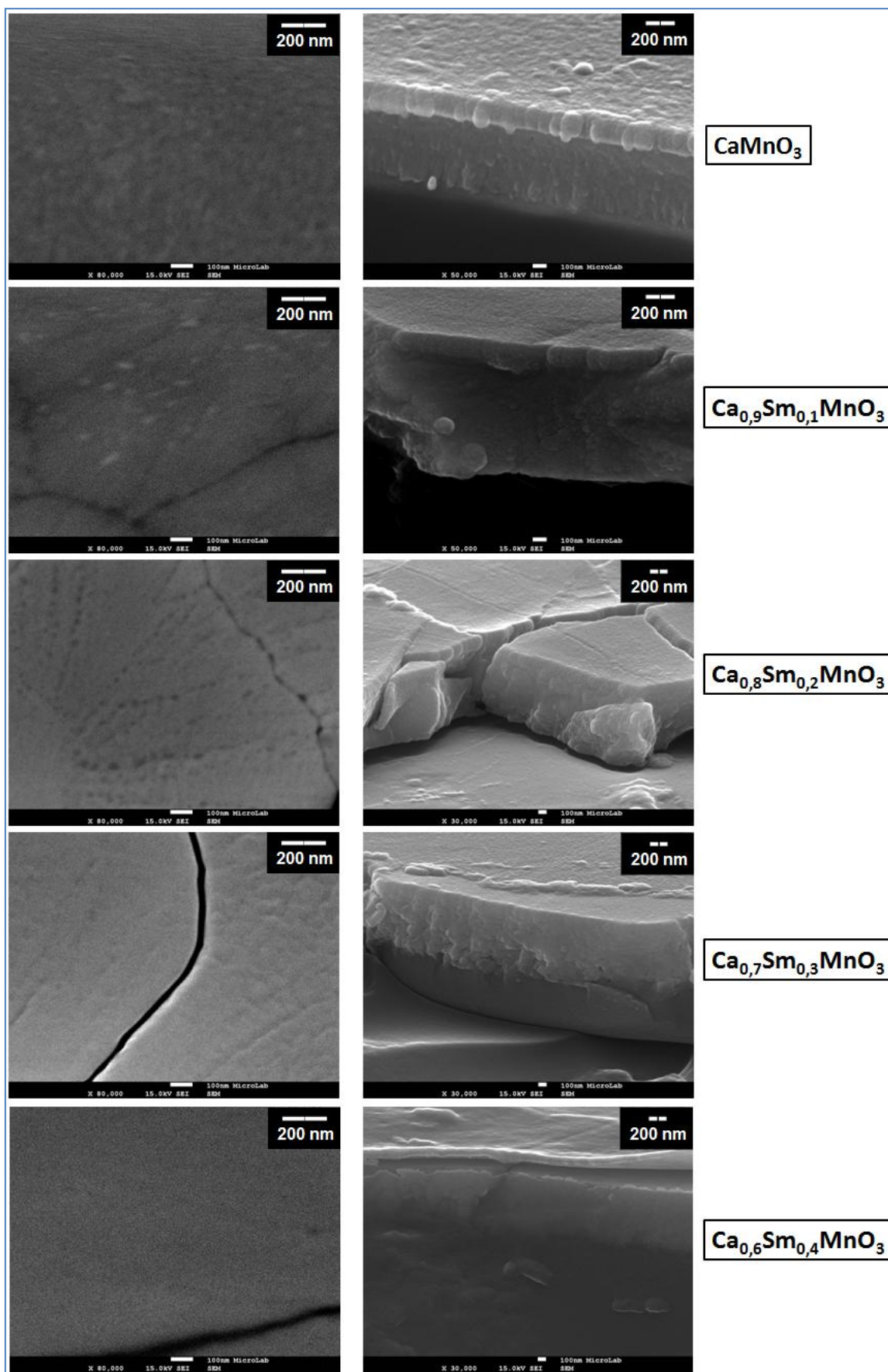


Figura IV.6 - Imagens de SEM, da superfície (lado esquerdo) e da secção transversal (lado direito), dos filmes de  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sm}_x\text{MnO}_3$  ( $0 \leq x \leq 0,4$ ) depositado em substratos de *fused silica*.

As imagens da superfície obtidas por SEM mostram, no geral, que as superfícies das amostras analisadas são planas e homogêneas, embora seja perceptível a existência de alguns aglomerados nas imagens, com exceção do filme com 40% de samário.

Pelas imagens da secção transversal verifica-se que são filmes muito densos e compactos. A partir destas imagens foi estimada a espessura do filme através do *software Gwyddion* (mediu-se a espessura em 5 zonas diferentes e fez-se uma média). Foi ainda necessário fazer uma correção a estes valores assim estimados, devido ao modo como são obtidas estas imagens, através da Equação IV.1.

$$Espessura\ real = \frac{Espessura\ obtida}{\cos 20^\circ}$$

**Equação IV.1 - Espessura dos filmes**

Os valores obtidos através desta expressão encontram-se na Tabela IV.1.

**Tabela IV.1 - Espessuras dos filmes de  $Ca_{1-x}Sm_xMnO_3$  ( $0 \leq x \leq 0,4$ ) em *fused silica* estimadas a partir das imagens de SEM de secção transversal, respetivos desvios padrão e taxas de deposição.**

Composição	Espessura de filme (nm)	Desvio Padrão (nm)	Taxa de Deposição (nm/s)
CaMnO <sub>3</sub>	785	9,8	16
Ca <sub>0,9</sub> Sm <sub>0,1</sub> MnO <sub>3</sub>	971	9,1	20
Ca <sub>0,8</sub> Sm <sub>0,2</sub> MnO <sub>3</sub>	1093	22,5	22
Ca <sub>0,7</sub> Sm <sub>0,3</sub> MnO <sub>3</sub>	930	20,8	19
Ca <sub>0,6</sub> Sm <sub>0,4</sub> MnO <sub>3</sub>	805	7,1	17

As espessuras dos filmes destas amostras são semelhantes e têm desvios padrão bastante baixos.

Na Figura IV.7 pode-se observar as imagens topográficas de AFM, a perspetiva superior e a 3D, dos filmes de  $Ca_{1-x}Sm_xMnO_3$  em *fused silica*. Como se referiu anteriormente o tratamento das imagens de AFM foi feito no *software Gwyddion*. Neste tratamento foram aplicados alguns ajustes. Foram utilizados procedimentos de nivelamento e de ajuste polinomial, de grau 4, a todas as imagens de AFM de ambos os sistemas.

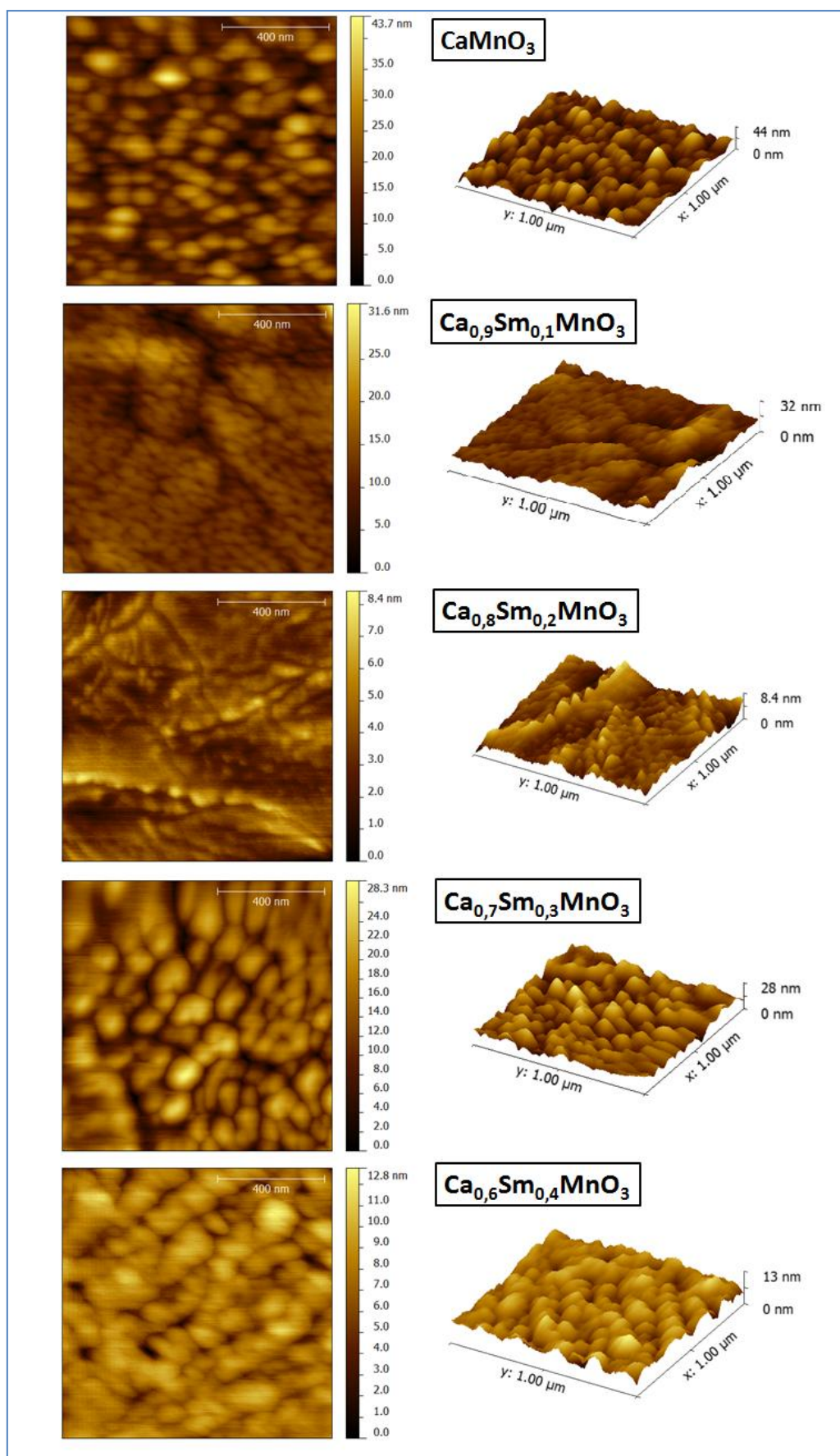


Figura IV.7 - Imagens topográficas de AFM dos filmes de  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sm}_x\text{MnO}_3$  ( $0 \leq x \leq 0.4$ ) depositados em *fused silica*.

Pelas imagens topográficas obtidas pela técnica AFM verifica-se a existência de aglomerados (ou grãos) em todos os filmes, embora na imagem correspondente ao filme com 20% de samário se observe aglomerados de menores dimensões do que nos restantes filmes. Estas imagens são concordantes com as imagens adquiridas por SEM. Através destas imagens de AFM foi possível obter os valores de rugosidade e área de superfície. Estes valores são apresentados na Tabela IV.2.

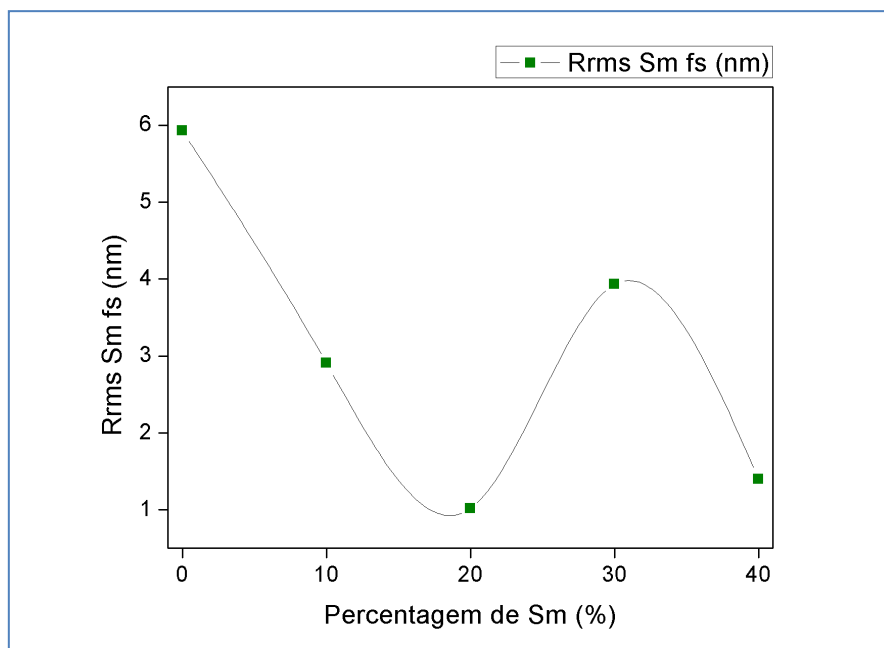
**Tabela IV.2 - Parâmetros de rugosidade e área de superfície calculados a partir das imagens obtidas por AFM dos filmes de  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sm}_x\text{MnO}_3$  ( $0 \leq x \leq 0,4$ ) depositados em *fused silica*.**

Composição	$R_a$ (nm)	$R_{rms}$ (nm)	Área de superfície ( $\mu\text{m}^2$ )
$\text{CaMnO}_3$	4,76	5,93	1,07
$\text{Ca}_{0,9}\text{Sm}_{0,1}\text{MnO}_3$	2,12	2,91	1,02
$\text{Ca}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{MnO}_3$	0,78	1,02	1,01
$\text{Ca}_{0,7}\text{Sm}_{0,3}\text{MnO}_3$	3,11	3,93	1,04
$\text{Ca}_{0,6}\text{Sm}_{0,4}\text{MnO}_3$	1,07	1,40	1,01

Os valores de rugosidade,  $R_{rms}$ , estão de acordo com o observado nas imagens de SEM e de AFM, sendo os valores de  $R_{rms}$  correspondentes aos filmes de 20 e 40% de samário muito baixos (1,02 e 1,4 nm, respetivamente). Verifica-se, ainda, que em todos os casos  $R_{rms} > R_a$ , o que, de acordo com a teoria (secção II.2), indica que são superfícies com diferenças topográficas significativas, como buracos ou picos, os quais dominam assim a estatística da superfície.

Os valores de rugosidade obtidos para estes filmes, representados graficamente na Figura IV.8, mostram uma tendência de decréscimo da rugosidade com o aumento da concentração de Sm nos compostos, à exceção do filme com 30% de Sm.

A linha que une os valores de rugosidade apresentada no gráfico é apenas uma *guideline*, para facilitar a visualização. Este procedimento foi utilizado em todos os gráficos onde se apresentam os valores de rugosidade.



**Figura IV.8 - Variação da rugosidade com o aumento de percentagem de samário no composto, para deposições em substrato de *fused silica*.**

Com o *software* utilizado na análise de imagens, *Gwyddion*, é possível, traçar uma linha (horizontal, vertical ou inclinada) na imagem topográfica da amostra e analisar o perfil ou textura da superfície. Neste trabalho representa-se apenas uma linha horizontal para cada filme. Os perfis de superfície destes filmes encontram-se na Figura IV.9.



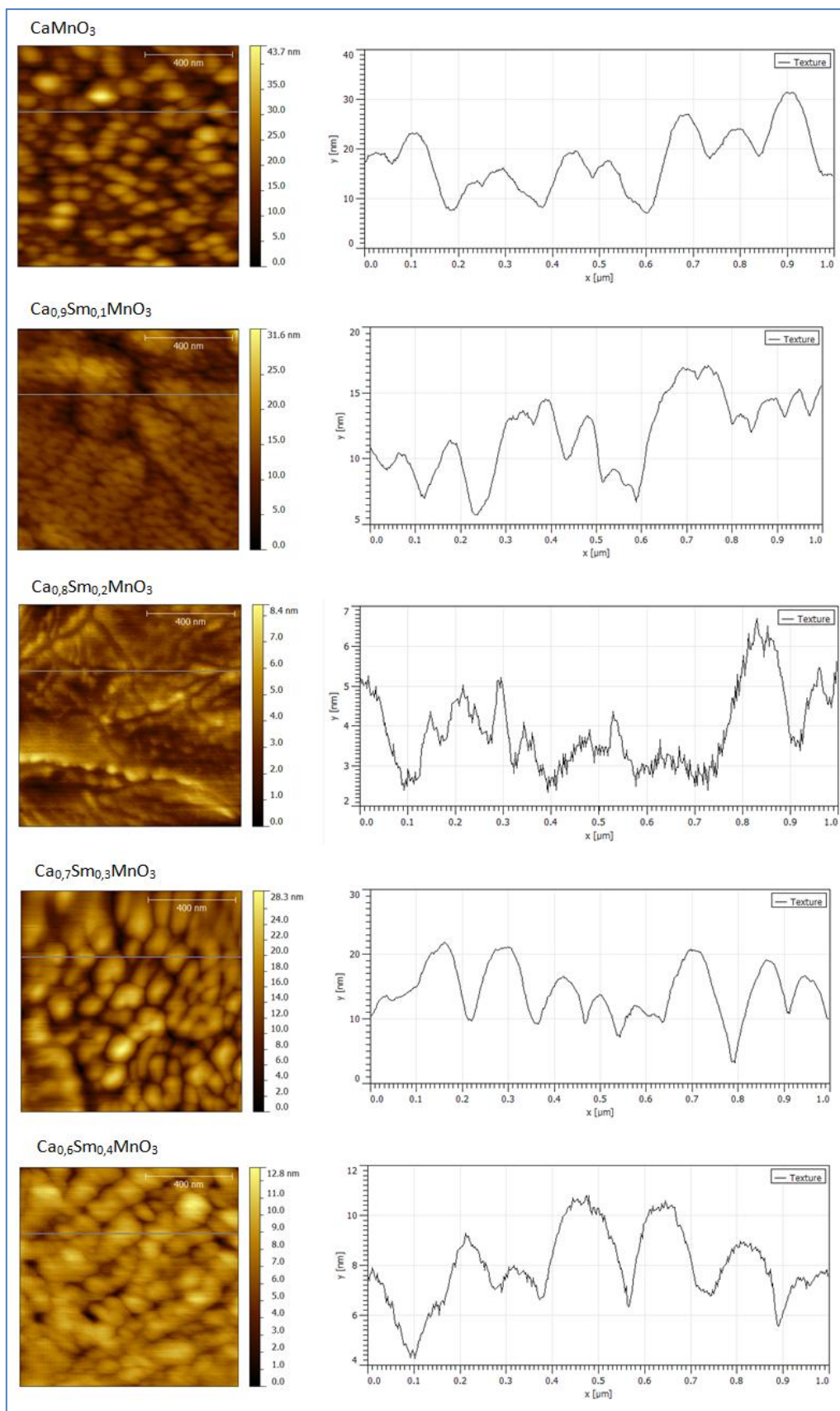


Figura IV.9 - Imagens AFM (lado esquerdo) dos filmes de  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sm}_x\text{MnO}_3$  ( $0 \leq x \leq 0.4$ ) em *fused silica* e respetivo perfil de superfície (lado direito) segundo uma linha horizontal.

Nestes perfis observa-se a mesma tendência em praticamente todos os filmes, à exceção do filme com 20% de Sm. No perfil deste filme observa-se um pico significativamente superior aos restantes, visível tanto na imagem topográfica superficial como na 3D, o que vai influenciar no perfil observado.

#### IV.2.2. Deposições de filmes de $\text{Ca}_{1-x}\text{Sm}_x\text{MnO}_3$ ( $0 \leq x \leq 0,4$ ) em substrato de quartzo com filme de ITO pré-depositado

Como foi referido no capítulo anterior, devido às dimensões dos substratos de quartzo com filme de ITO pré-depositado, foram feitas deposições em quatro substratos em simultâneo, no entanto, apenas é apresentada a análise de um filme de cada composição, pois o XRD mostra que não existem diferenças significativas a nível estrutural para os 4 filmes obtidos (Figura IV.10). Nestes difratogramas também se pode observar a existência de alguns picos de difração, que correspondem ao filme de ITO pré-depositado nos substratos, tal como se pode verificar comparando com a Figura IV.2 (difratogramas de um substrato de quartzo com filme de ITO pré-depositado).

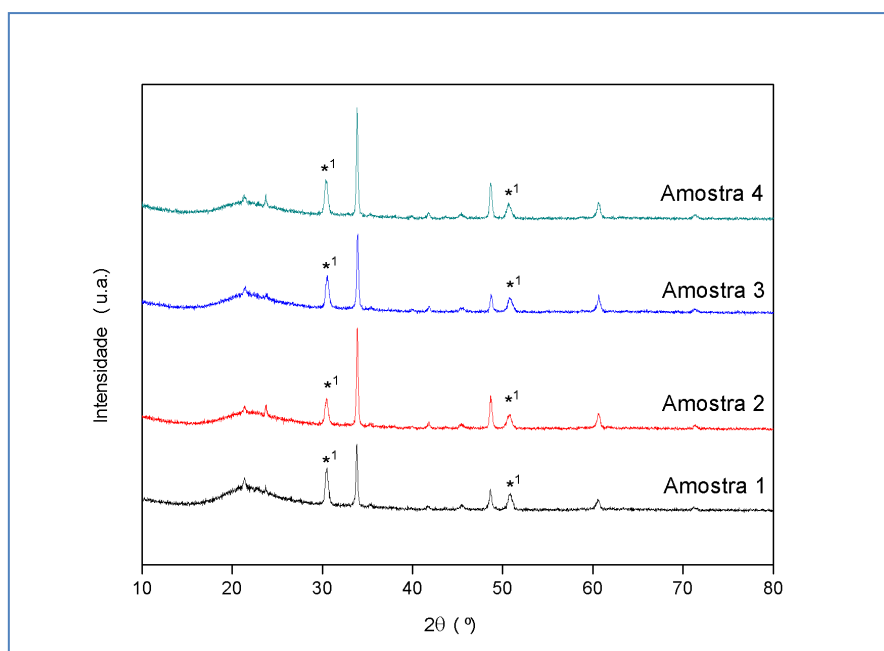


Figura IV.10 - Difratogramas de raios-X dos 4 filmes de  $\text{Ca}_{0,9}\text{Sm}_{0,1}\text{MnO}_3$  ( $0 \leq x \leq 0,4$ ) em substrato de quartzo com filme de ITO pré-depositado, após tratamento térmico, onde \*1 corresponde aos picos do filme de ITO.

Na Figura IV.11 encontram-se os difratogramas correspondentes aos filmes obtidos para  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sm}_x\text{MnO}_3$  ( $0 \leq x \leq 0,4$ ), que, como se pode observar, apresentam estrutura cristalina perovskite, à exceção do filme obtido a partir do alvo de  $\text{CaMnO}_3$ , que apresenta a fase  $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ . Além disso, distinguem-se os picos referentes ao filme de ITO.



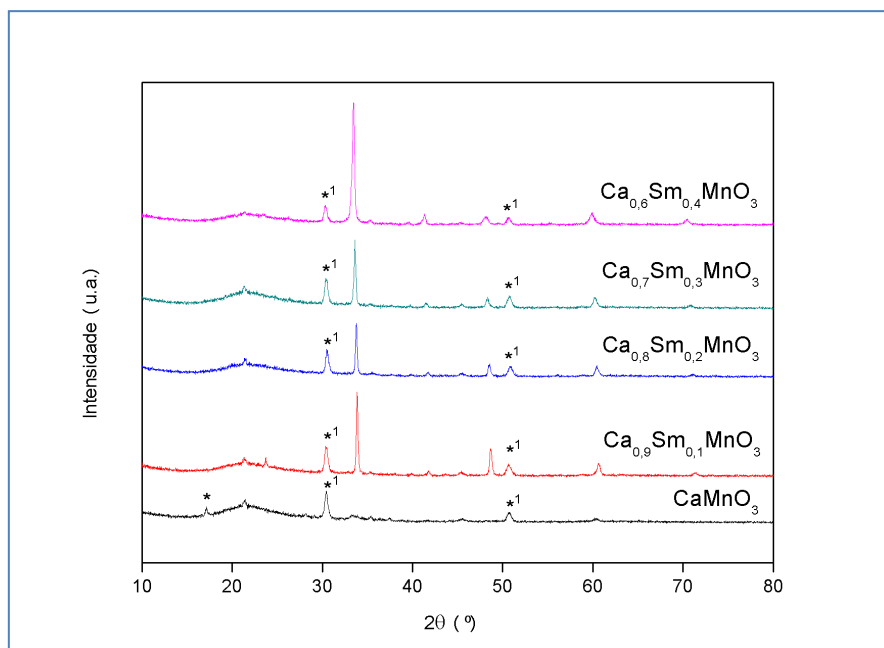


Figura IV.11 - Difratomogramas de raios-X dos filmes de  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sm}_x\text{MnO}_3$  ( $0 \leq x \leq 0,4$ ) depositados em substratos de quartzo com filme de ITO pré-depositado onde  $*1$  corresponde aos picos do filme de ITO e  $*$  corresponde à fase  $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ .

A Figura IV.12 mostra as imagens de SEM, da superfície e da secção transversal, destes filmes.

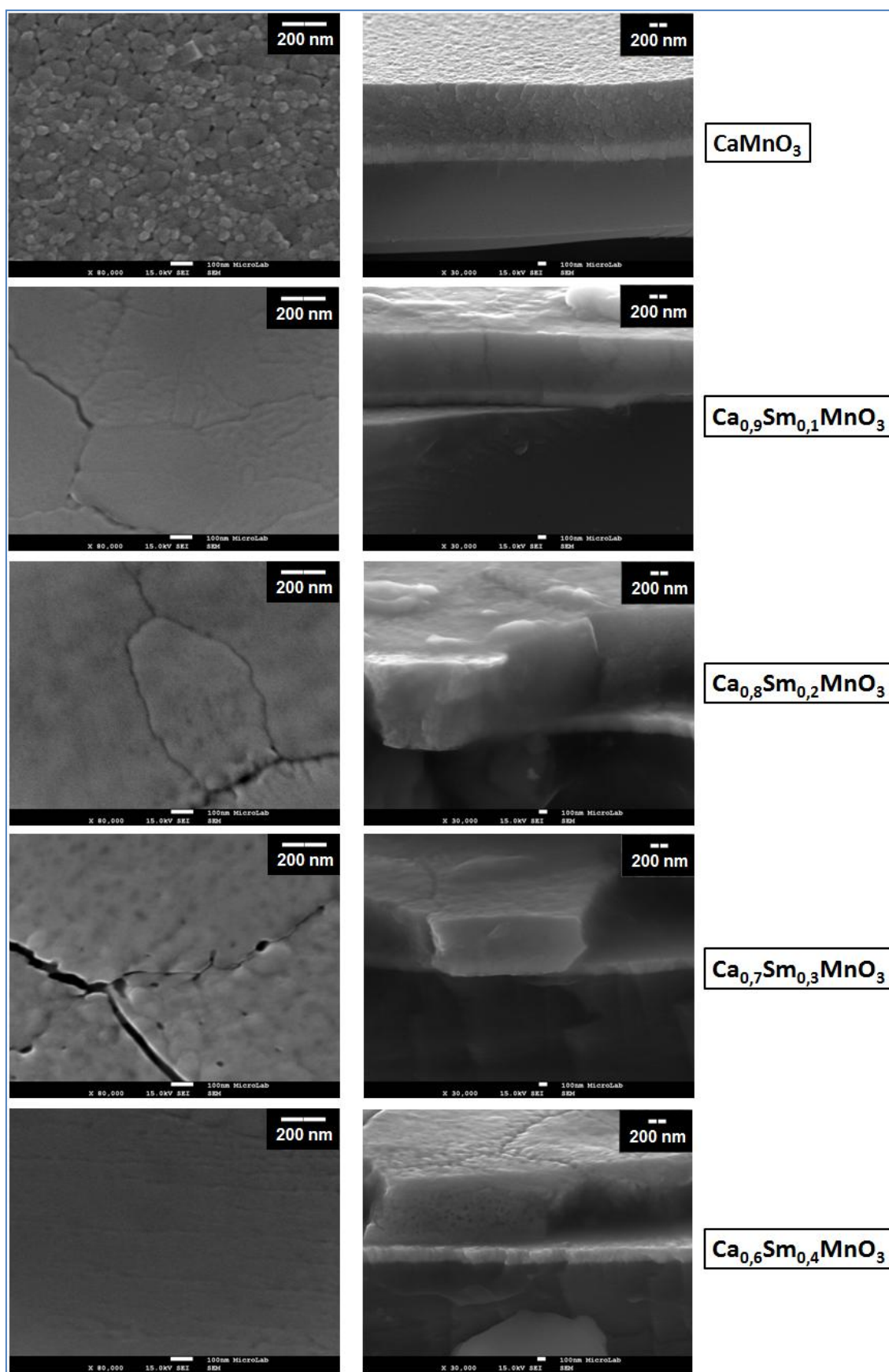


Figura IV.12 - Imagens de SEM, da superfície (lado esquerdo) e da secção transversal (lado direito), dos filmes de  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sm}_x\text{MnO}_3$  ( $0 \leq x \leq 0.4$ ) depositados em substratos de quartzo com filme de ITO pré-depositado.

Na imagem da superfície do filme obtido a partir do alvo de  $\text{CaMnO}_3$  são bastante visíveis os aglomerados, pelo contrário, para as amostras de 10% e 40% de Sm não se observam aglomerados, observam-se superfícies muito planas e homogêneas. Para 20% e 30% de Sm embora pouco nítidos, observam-se alguns aglomerados.

A partir das imagens da secção transversal das amostras é possível distinguir o filme de ITO. Assim, pelo mesmo método utilizado para o cálculo das espessuras dos filmes dos óxidos mistos, foi possível calcular o valor médio de espessura do filme de ITO nos substratos de quartzo. O valor médio obtido foi, aproximadamente, 190 nm. Este valor não é fornecido pelo fabricante, pelo que não foi possível a sua confirmação. Também neste caso se observam filmes muito densos e compactos.

Os parâmetros resultantes da análise destas imagens (secção transversal) estão presentes na Tabela IV.3.

**Tabela IV.3 - Espessuras dos filmes de  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sm}_x\text{MnO}_3$  ( $0 \leq x \leq 0,4$ ) em substratos de quartzo com filme de ITO pré-depositado estimadas a partir das imagens de SEM de secção transversal, respetivos desvios padrão e taxas de deposição.**

Composição	Espessura de filme (nm)	Desvio Padrão (nm)	Taxa de Deposição (nm/s)
$\text{CaMnO}_3$	809	8,0	17
$\text{Ca}_{0,9}\text{Sm}_{0,1}\text{MnO}_3$	780	10,3	16
$\text{Ca}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{MnO}_3$	1227	16,4	26
$\text{Ca}_{0,7}\text{Sm}_{0,3}\text{MnO}_3$	566	17,6	12
$\text{Ca}_{0,6}\text{Sm}_{0,4}\text{MnO}_3$	957	21,2	20

Nota-se que a espessura do filme de  $\text{Ca}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{MnO}_3$  é um pouco superior às espessuras dos restantes filmes, enquanto a espessura do filme de  $\text{Ca}_{0,7}\text{Sm}_{0,3}\text{MnO}_3$  também se destaca das restantes por ser um pouco inferior.

Na Figura IV.13 pode-se observar as imagens topográficas de AFM dos filmes de  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sm}_x\text{MnO}_3$  em quartzo com filme de ITO.

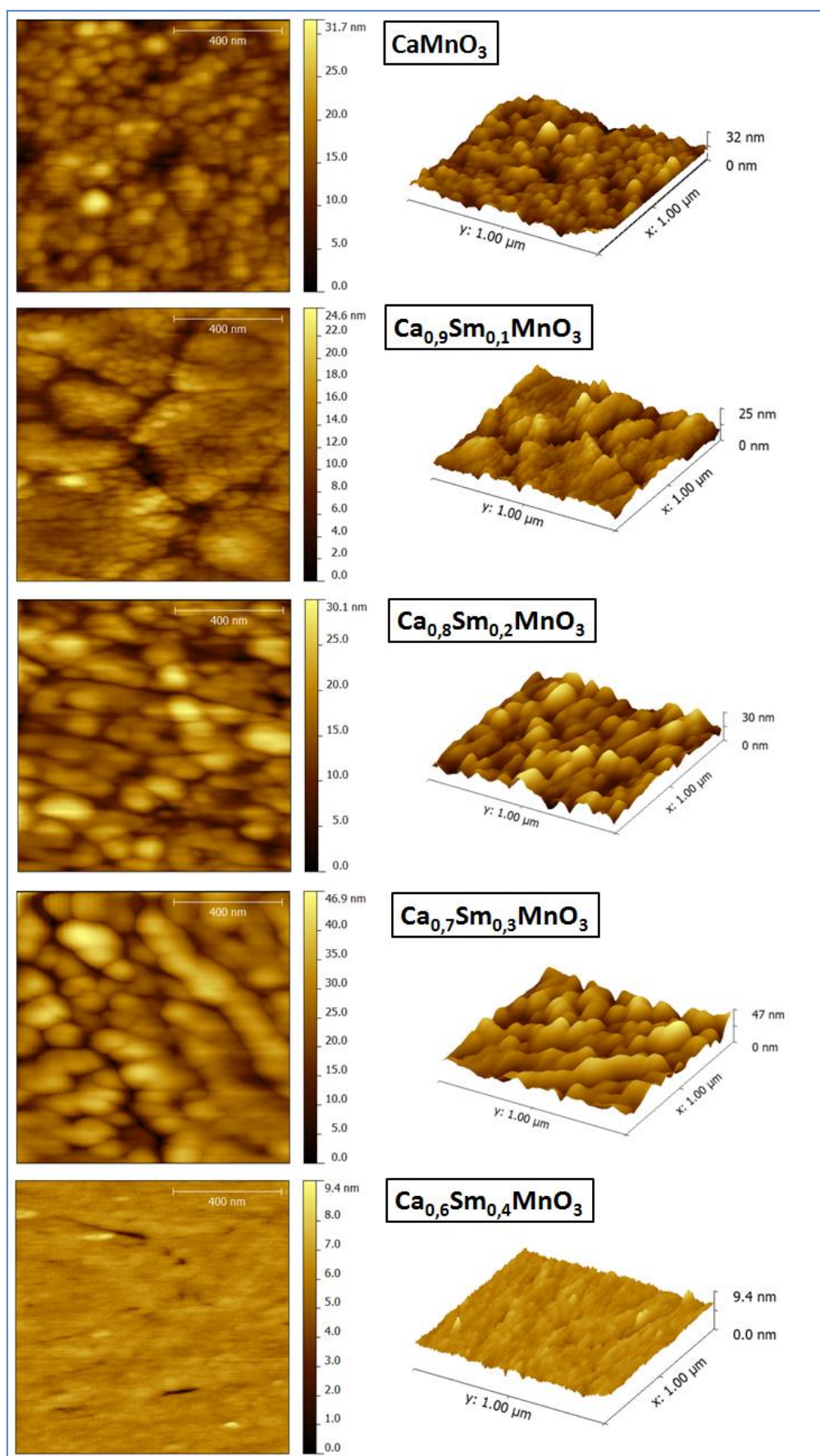


Figura IV.13 - Imagens topográficas de AFM dos filmes de  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sm}_x\text{MnO}_3$  ( $0 \leq x \leq 0,4$ ) depositados em quartzo com filme de ITO pré-depositado.

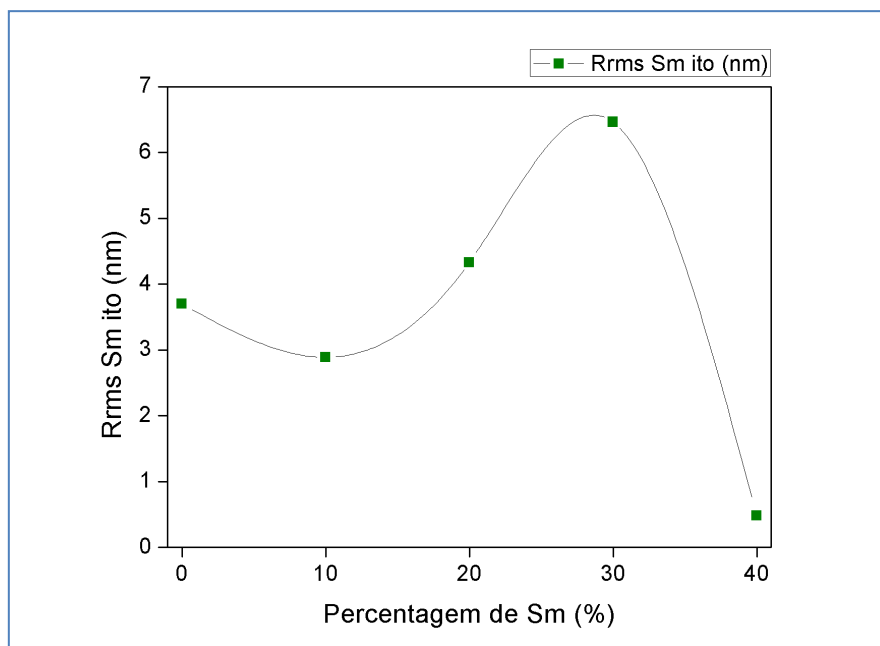
As imagens de AFM estão bastante concordantes com as imagens de SEM. Em ambos os casos para o filme com 40% de Sm, a superfície aparenta ser bastante plana. Nas imagens topográficas de AFM, observa-se que no caso do filme com 10% Sm existem alguns buracos na superfície, e que apresenta grãos de menor dimensão do que os restantes filmes. Nas restantes composições observa-se então alguns aglomerados de maiores dimensões. Os parâmetros de rugosidade e área superficial obtidos através destas imagens encontram-se na Tabela IV.4.

**Tabela IV.4 - Parâmetros de rugosidade e área de superfície calculados a partir das imagens obtidas por AFM dos filmes de  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sm}_x\text{MnO}_3$  ( $0 \leq x \leq 0,4$ ) depositados em quartzo com filme de ITO pré-depositado.**

Composição	$R_a$ (nm)	$R_{rms}$ (nm)	Área de superfície ( $\mu\text{m}^2$ )
$\text{CaMnO}_3$	2,79	3,70	1,04
$\text{Ca}_{0,9}\text{Sm}_{0,1}\text{MnO}_3$	2,19	2,89	1,02
$\text{Ca}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{MnO}_3$	3,32	4,33	1,05
$\text{Ca}_{0,7}\text{Sm}_{0,3}\text{MnO}_3$	4,98	6,46	1,08
$\text{Ca}_{0,6}\text{Sm}_{0,4}\text{MnO}_3$	0,34	0,48	1,01

Também os parâmetros de rugosidade sustentam as observações referentes às imagens de SEM e AFM, à exceção do  $R_{rms}$  do filme com 10% Sm, que é relativamente alto, quando comparado com os restantes. Este valor pode ser explicado pela existência de buracos na superfície, visíveis nas respetivas imagens de AFM, os quais contribuem para o aumento da média da rugosidade. À semelhança do caso anterior  $R_{rms}$  é sempre superior a  $R_a$ . Na Figura IV.14 estão representados graficamente os valores de  $R_{rms}$  destes filmes.

Até à concentração de 30% de samário no composto, verifica-se um aumento da rugosidade, descendo abruptamente com o aumento de samário para 40%, registando-se o mais baixo valor de rugosidade.



**Figura IV.14 - Variação da rugosidade com o aumento de percentagem de samário no composto, para deposições em substrato de quartzo com filme de ITO pré-depositado.**

Na Figura IV.15 pode-se observar os perfis de superfície dos filmes, onde também se constata que os filmes com menor rugosidade têm perfis com mais ruído. No perfil do filme de  $\text{Ca}_{0,6}\text{Sm}_{0,4}\text{MnO}_3$  é visível a existência de um buraco. É de notar que este filme tem um valor de rugosidade muito baixo, quase nulo, de 0,48 nm. Uma vez que existem alguns buracos na superfície deduz-se que este valor de  $R_{rms}$  se deva, sobretudo, a estes buracos. Os restantes perfis têm algumas semelhanças em termos de textura, principalmente os de 10 e 20 % de Sm.



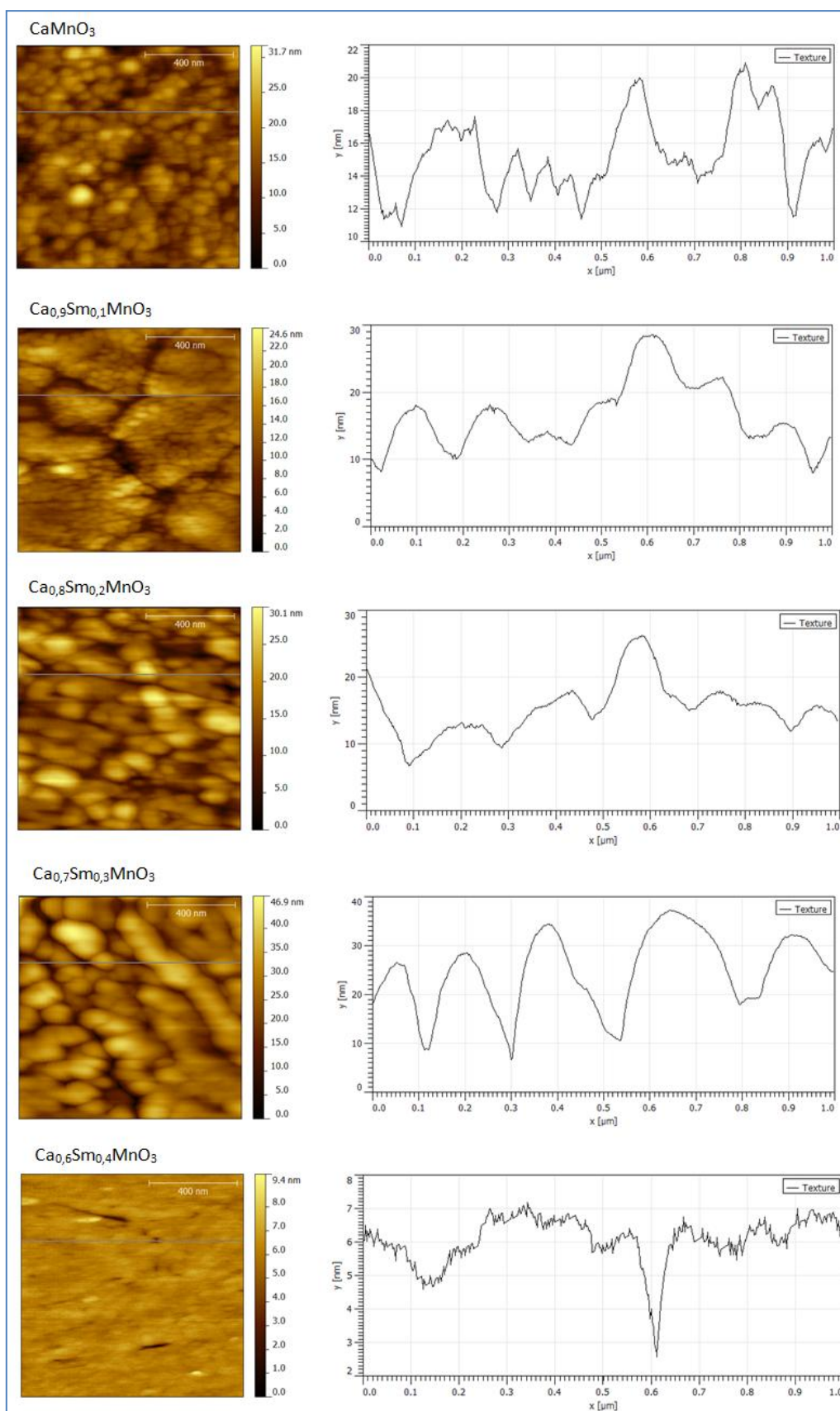


Figura IV.15 - Imagens AFM (lado esquerdo) dos filmes de  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sm}_x\text{MnO}_3$  ( $0 \leq x \leq 0.4$ ) em substratos de quartzo com filme de ITO e respetivo perfil de superfície (lado direito) segundo uma linha horizontal.

### IV.3. Sistema de $\text{Ca}_{1-x}\text{Ho}_x\text{MnO}_3$ ( $0 \leq x \leq 0,4$ )

Como foi referido anteriormente foram também realizados vários ensaios para deposição de compostos do tipo  $\text{Ca}_{1-x}\text{Ho}_x\text{MnO}_3$ , com  $0 \leq x \leq 0,4$ , os quais serão analisados nesta secção. À semelhança do que se efetuou para o sistema de  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sm}_x\text{MnO}_3$  depositado em *fused silica*, também foram produzidos 3 filmes de cada composição e apenas a análise de um será apresentada pois foi verificado por XRD que não havia diferenças estruturais significativas. Também, neste caso, os resultados que são apresentados são correspondentes aos filmes depois de terem sido sujeitos a tratamento térmico.

#### IV.3.1. Deposições de filmes de $\text{Ca}_{1-x}\text{Ho}_x\text{MnO}_3$ ( $0 \leq x \leq 0,4$ ) em *Fused Silica*

Os difratogramas de raios-X dos filmes das várias composições de  $\text{Ca}_{1-x}\text{Ho}_x\text{MnO}_3$  ( $0 \leq x \leq 0,4$ ) encontram-se na Figura IV.16. Também neste sistema se observa que todos os filmes apresentam a estrutura cristalina perovskite, à exceção dos filmes obtidos de alvos de  $\text{CaMnO}_3$  e de  $\text{Ca}_{0,9}\text{Ho}_{0,1}\text{MnO}_3$ , que apresentam maioritariamente a fase  $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ .

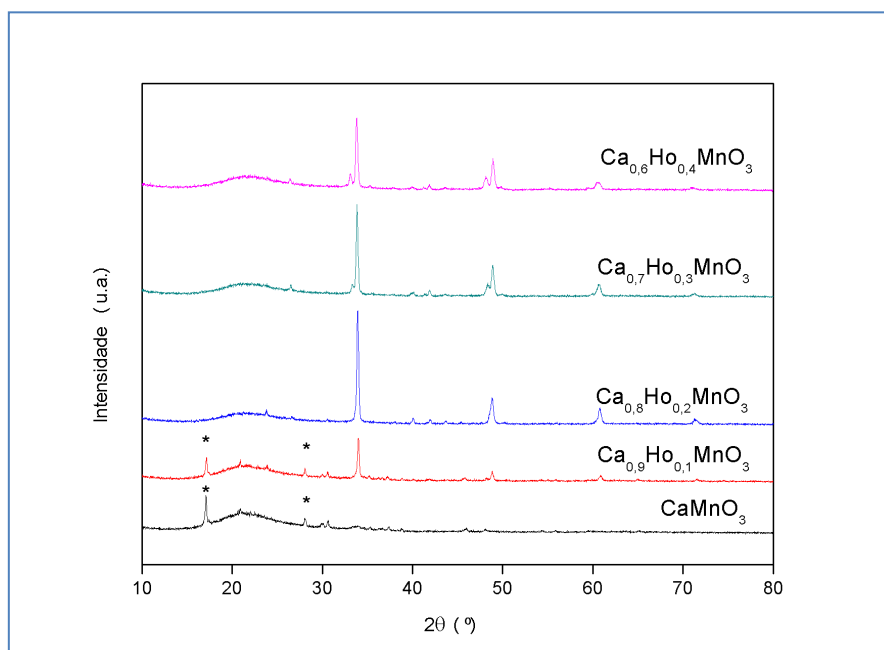


Figura IV.16 - Difratogramas de raios-X dos filmes de  $\text{Ca}_{1-x}\text{Ho}_x\text{MnO}_3$  ( $0 \leq x \leq 0,4$ ), em substrato de *fused silica*, após tratamento térmico. \* Corresponde à fase  $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ .

Na Figura IV.17 são apresentados os resultados da análise de SEM (imagens da superfície e da secção transversal).



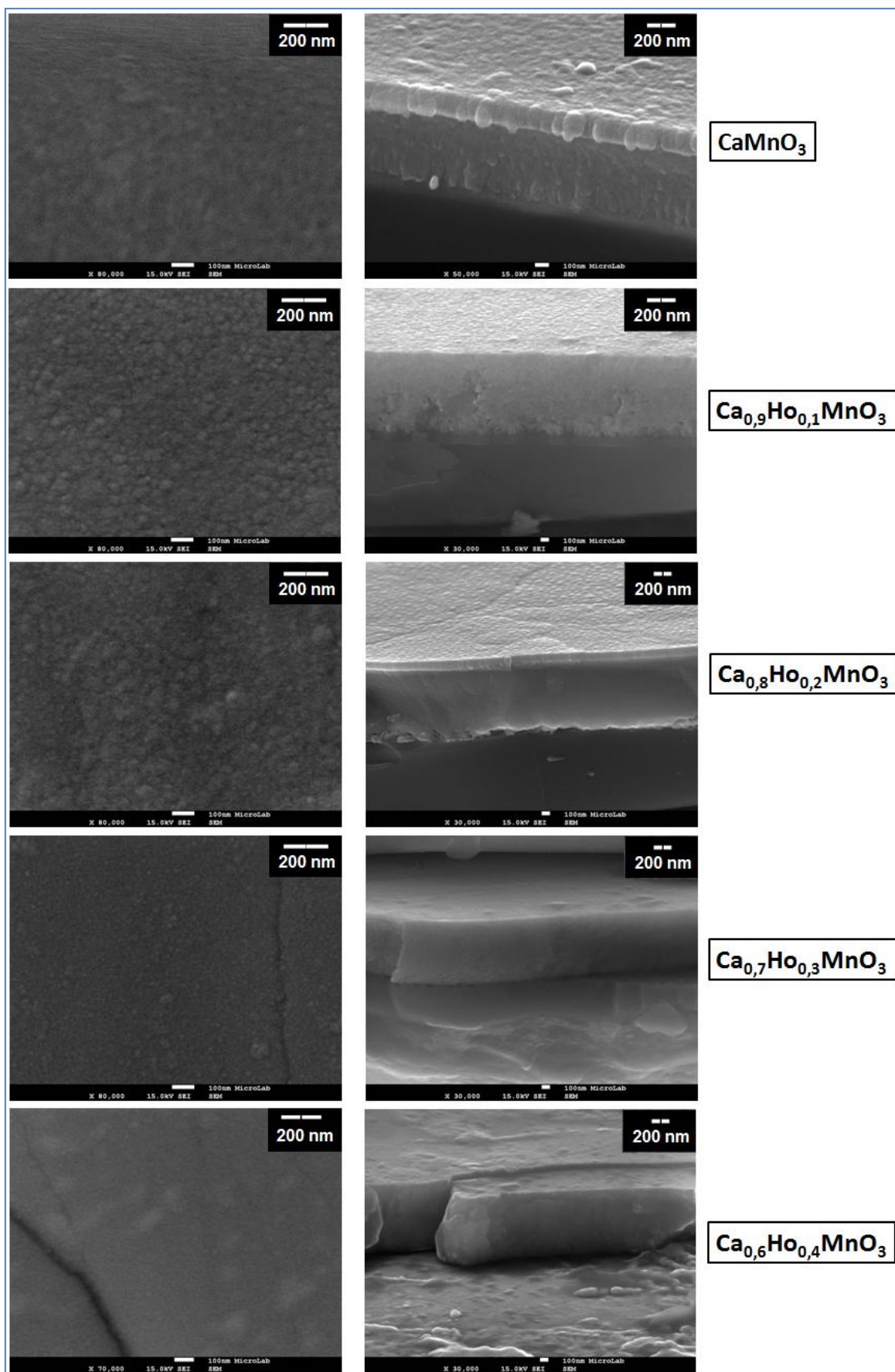


Figura IV.17 - Imagens de SEM, da superfície (lado esquerdo) e da secção transversal (lado direito), dos filmes de  $\text{Ca}_{1-x}\text{Ho}_x\text{MnO}_3$  ( $0 \leq x \leq 0,4$ ) depositados em substratos de *fused silica*.

As imagens de SEM da superfície mostram, no geral, aglomerados de pequena dimensão em todos os filmes, embora menos visíveis nas composições com 30 e 40% de Ho, que aparentam ser superfícies mais planas. No entanto, há que notar que a imagem da superfície do filme com 40% de Ho tem menor ampliação que as restantes, pois trata-se de um filme com superfície demasiado plana e houve alguma dificuldade em efetuar as medições no microscópio eletrónico de varrimento, não permitindo uma maior ampliação.

Relativamente às imagens da secção transversal, que permitiram obter os valores da Tabela IV.5, mostram também filmes bastante densos e compactos.

**Tabela IV.5 - Espessuras dos filmes de  $\text{Ca}_{1-x}\text{Ho}_x\text{MnO}_3$  ( $0 \leq x \leq 0,4$ ) em *fused silica* estimadas a partir das imagens de SEM de secção transversal, respetivos desvios padrão e taxas de deposição.**

Composição	Espessura de filme (nm)	Desvio Padrão (nm)	Taxa de Deposição (nm/s)
$\text{CaMnO}_3$	785	9,8	16
$\text{Ca}_{0,9}\text{Ho}_{0,1}\text{MnO}_3$	1079	7,6	22
$\text{Ca}_{0,8}\text{Ho}_{0,2}\text{MnO}_3$	1049	7,2	22
$\text{Ca}_{0,7}\text{Ho}_{0,3}\text{MnO}_3$	848	6,3	18
$\text{Ca}_{0,6}\text{Ho}_{0,4}\text{MnO}_3$	889	8,0	19

Para este sistema as espessuras calculadas são bastante próximas, tal como acontece para o sistema  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sm}_x\text{MnO}_3$ .

Na Figura IV.18 pode-se observar as imagens topográficas obtidas por AFM dos filmes de  $\text{Ca}_{1-x}\text{Ho}_x\text{MnO}_3$  em *fused silica*.

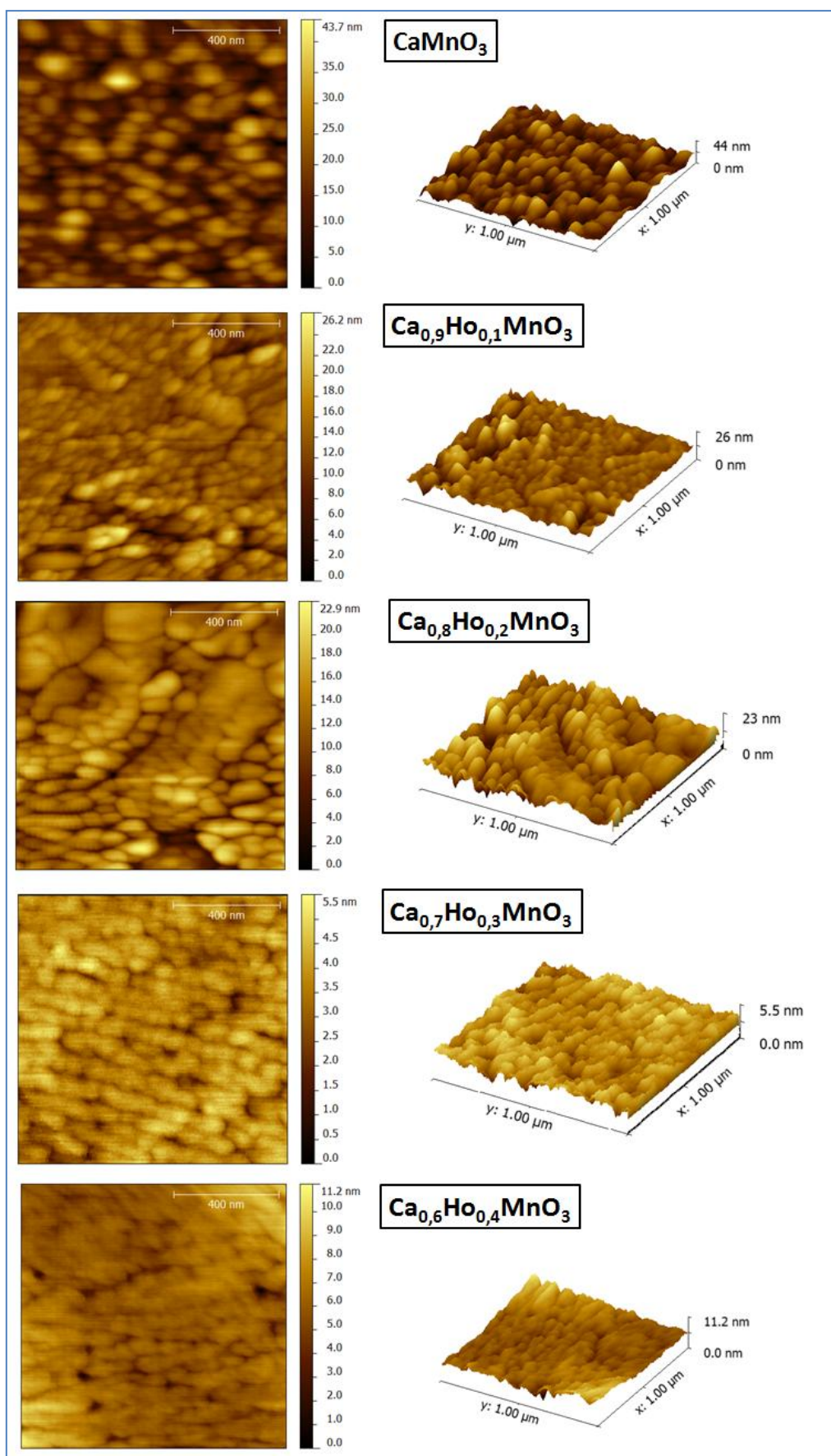


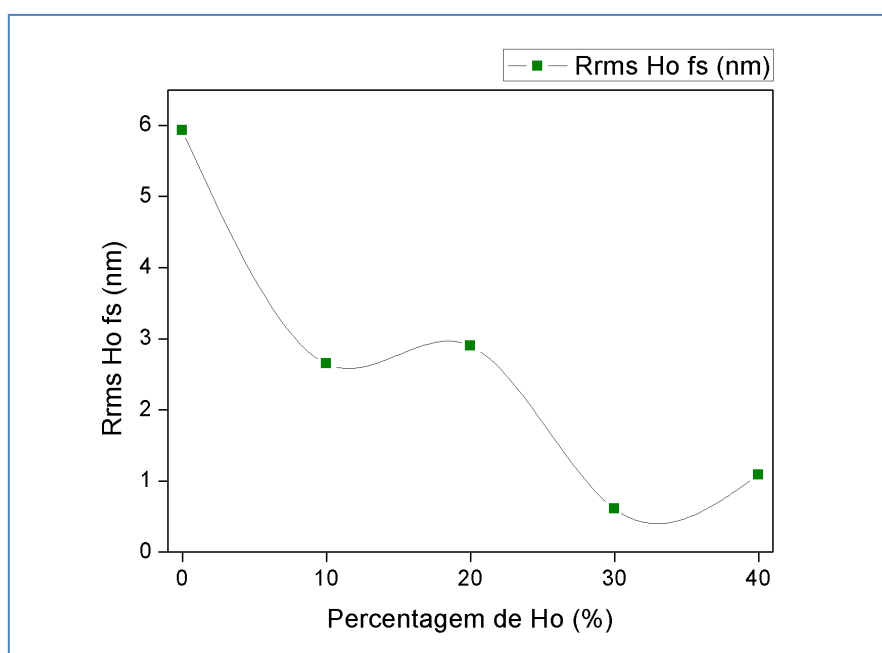
Figura IV.18 - Imagens topográficas de AFM das amostras de filme de  $\text{Ca}_{1-x}\text{Ho}_x\text{MnO}_3$  ( $0 \leq x \leq 0,4$ ) depositado em *fused sílica*.

As imagens topográficas de AFM são concordantes com as imagens de SEM, visto que se observa que as superfícies dos filmes com 30 e 40% de Ho são mais planas em comparação com as outras composições. Os respetivos parâmetros de rugosidade e área de superfície são apresentados na Tabela IV.6.

**Tabela IV.6 - Parâmetros de rugosidade e área de superfície calculados a partir das imagens obtidas por AFM dos filmes de  $\text{Ca}_{1-x}\text{Ho}_x\text{MnO}_3$  ( $0 \leq x \leq 0,4$ ) depositados em *fused silica*.**

Composição	$R_a$ (nm)	$R_{rms}$ (nm)	Área de superfície ( $\mu\text{m}^2$ )
$\text{CaMnO}_3$	4,76	5,93	1,07
$\text{Ca}_{0,9}\text{Ho}_{0,1}\text{MnO}_3$	1,95	2,65	1,03
$\text{Ca}_{0,8}\text{Ho}_{0,2}\text{MnO}_3$	2,24	2,90	1,04
$\text{Ca}_{0,7}\text{Ho}_{0,3}\text{MnO}_3$	0,46	0,61	1,01
$\text{Ca}_{0,6}\text{Ho}_{0,4}\text{MnO}_3$	0,80	1,09	1,01

Também os valores de  $R_{rms}$  obtidos são concordantes com o observado nas imagens, à exceção do valor de  $R_{rms}$  para os filmes com 30 e 40% Ho, sendo o  $R_{rms}$  do filme de 40% Ho um pouco superior ao do filme de 30% Ho o que não é perceptível pelas imagens, mas que se pode justificar devido à presença, e observação, de buracos na superfície deste filme que aumentam a média da rugosidade. Os valores de  $R_{rms}$  estão representados graficamente na Figura IV.19.



**Figura IV.19 - Variação da rugosidade com o aumento de percentagem de hólmio no composto, para deposições em substratos de *fused silica*.**

Verifica-se uma clara tendência de diminuição da rugosidade com o aumento da concentração de hólmio. É de salientar que caso não houvesse os buracos visíveis nas

imagens topográficas do filme 40% de Ho, este teria um valor de  $R_{rms}$  inferior, reforçando esta tendência.

Na Figura IV.20 encontram-se os perfis de superfície correspondentes a uma linha horizontal de cada filme. Também se verifica que os filmes com superfícies mais planas (menores valores de rugosidade média) apresentam maior ruído nos perfis. No entanto, as texturas dos filmes com 10 e 20 % de Ho têm tendências semelhantes.

O ruído que se observa no perfil de textura do filme de 40% de Ho mostra a dificuldade na obtenção destas imagens no microscópio de forças atómicas, tal como aconteceu no microscópio eletrónico de varrimento. Neste perfil também se observa um buraco, que contribui para um aumento do valor de  $R_{rms}$ .



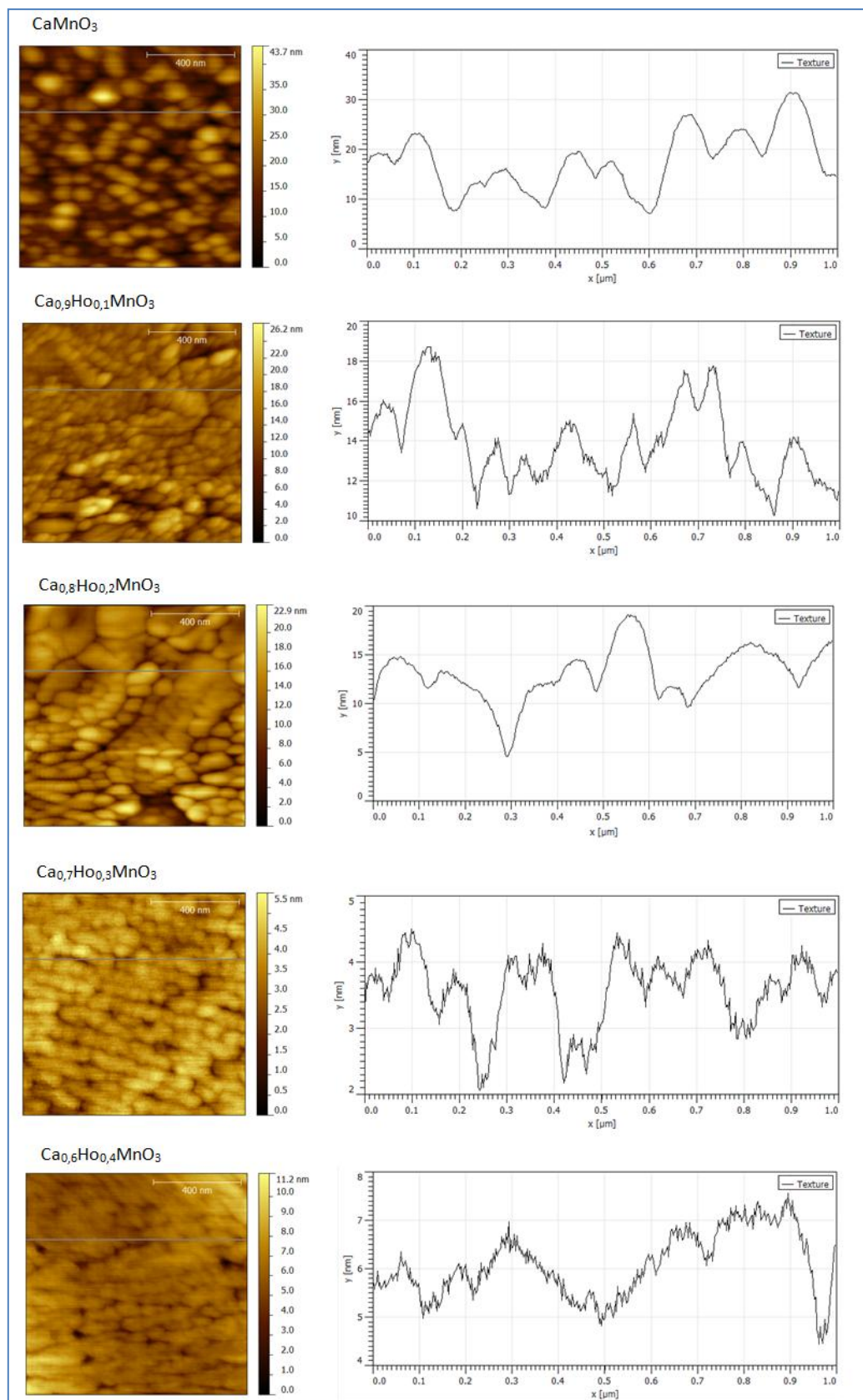
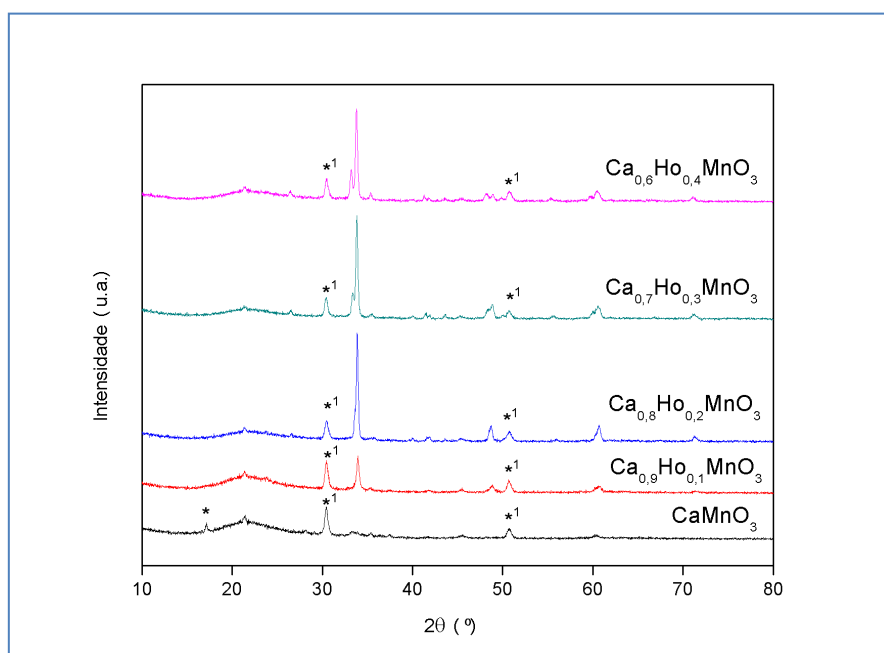


Figura IV.20 - Imagens AFM (lado esquerdo) dos filmes de  $\text{Ca}_{1-x}\text{Ho}_x\text{MnO}_3$  ( $0 \leq x \leq 0,4$ ) em *fused silica* e respetivo perfil de superfície (lado direito) segundo uma linha horizontal.

#### IV.3.2. Deposições de filmes de $\text{Ca}_{1-x}\text{Ho}_x\text{MnO}_3$ ( $0 \leq x \leq 0,4$ ) em substrato de quartzo com filme de ITO pré-depositado

Os difratogramas obtidos para os filmes de  $\text{Ca}_{1-x}\text{Ho}_x\text{MnO}_3$  ( $0 \leq x \leq 0,4$ ), após tratamento térmico, encontram-se na Figura IV.21. Como se pode constatar, os filmes têm estrutura cristalina perovskite, à exceção do filme obtido através do alvo de  $\text{CaMnO}_3$ . Também nestes difratogramas, como se observou no sistema de  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sm}_x\text{MnO}_3$  ( $0 \leq x \leq 0,4$ ) depositado em substratos deste tipo, observa-se a existência dos picos relativos ao filme de ITO.



**Figura IV.21 - Difratogramas de raios-X dos filmes de  $\text{Ca}_{1-x}\text{Ho}_x\text{MnO}_3$  ( $0 \leq x \leq 0,4$ ) em substrato de quartzo com filme de ITO pré-depositado, após tratamento térmico onde \*<sup>1</sup> corresponde aos picos do filme de ITO e \* corresponde à fase  $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ .**

As imagens resultantes da análise de SEM (da superfície e da secção transversal) encontram-se na Figura IV.22.

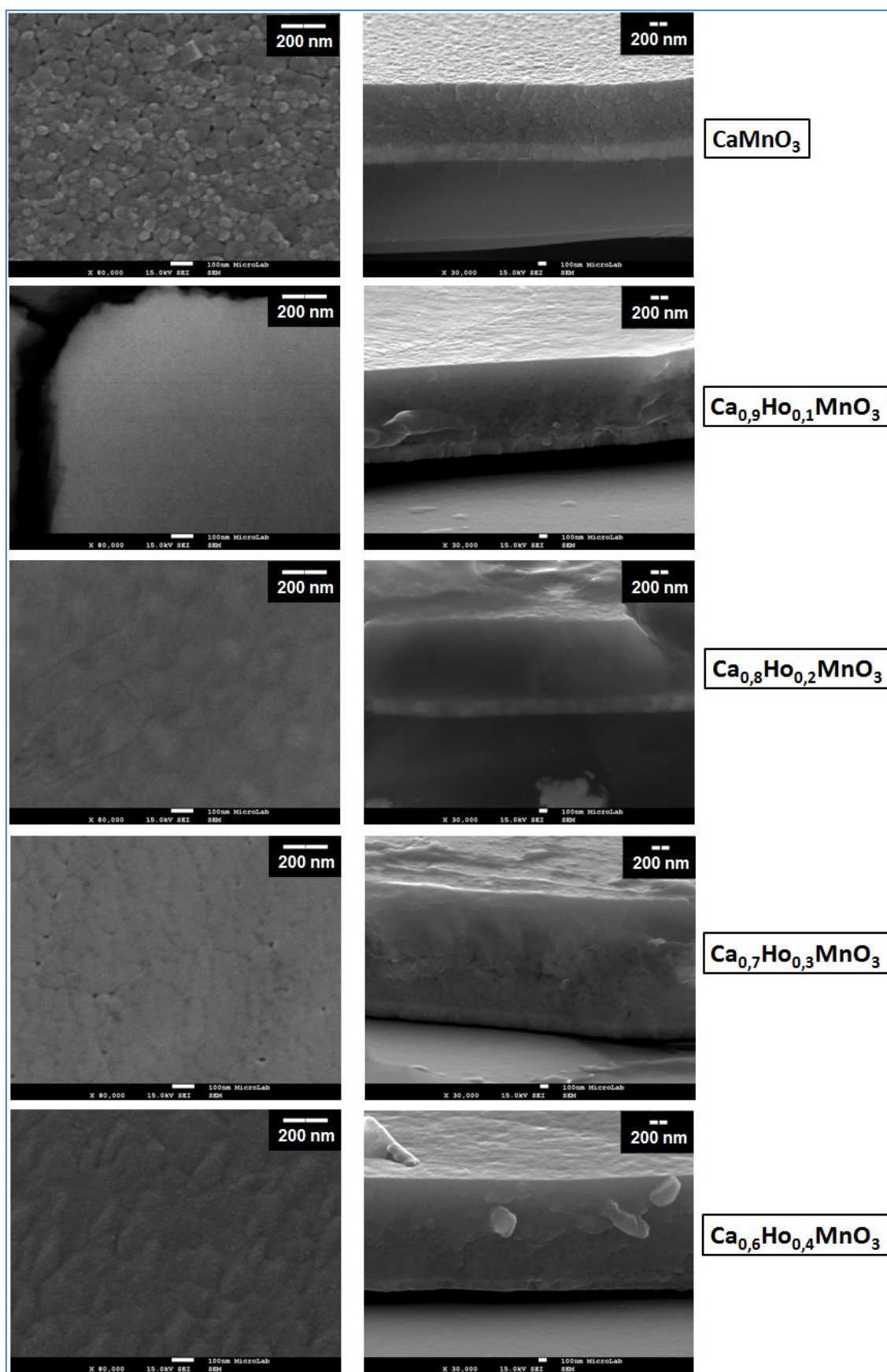


Figura IV.22 - Imagens de SEM, superficiais (lado esquerdo) e da secção transversal (lado direito), das amostras de  $\text{Ca}_{1-x}\text{Ho}_x\text{MnO}_3$  ( $0 \leq x \leq 0,4$ ) depositado em substratos de quartzo com filme de ITO pré-depositado.



À semelhança do que se observa nos casos anteriores, neste caso praticamente todos os filmes apresentam uma superfície plana e homogénea, à exceção do filme obtido do alvo de  $\text{CaMnO}_3$  como já se tinha observado na análise das deposições de  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sm}_x\text{MnO}_3$  neste tipo de substrato. Contudo, excluindo o filme com 10% de hólmio, que aparenta ter uma superfície completamente plana, nota-se alguns aglomerados nos outros filmes.

Também nestas imagens de secção transversal se observa os filmes de ITO e que tanto estes como os filmes de óxidos mistos são bastante densos e compactos.

Na Tabela IV.7 estão presentes os valores das espessuras dos filmes, bem como o seu desvio padrão e as respetivas taxas de deposição.

**Tabela IV.7 - Espessuras dos filmes de  $\text{Ca}_{1-x}\text{Ho}_x\text{MnO}_3$  ( $0 \leq x \leq 0,4$ ) em substrato de quartzo com filme de ITO pré-depositado estimadas a partir das imagens de SEM de secção transversal, respetivos desvios padrão e taxas de deposição.**

Composição	Espessura de filme (nm)	Desvio Padrão (nm)	Taxa de Deposição (nm/s)
$\text{CaMnO}_3$	809	8,0	17
$\text{Ca}_{0,9}\text{Ho}_{0,1}\text{MnO}_3$	1012	9,3	21
$\text{Ca}_{0,8}\text{Ho}_{0,2}\text{MnO}_3$	1055	16,7	22
$\text{Ca}_{0,7}\text{Ho}_{0,3}\text{MnO}_3$	1588	18,4	33
$\text{Ca}_{0,6}\text{Ho}_{0,4}\text{MnO}_3$	1331	6,8	28

As espessuras destes filmes são mais elevadas que as espessuras dos restantes filmes estudados, sendo a espessura de  $\text{Ca}_{0,7}\text{Ho}_{0,3}\text{MnO}_3$  a mais elevada de todos os filmes.

A Figura IV.23 contém as imagens topográficas de AFM deste sistema.

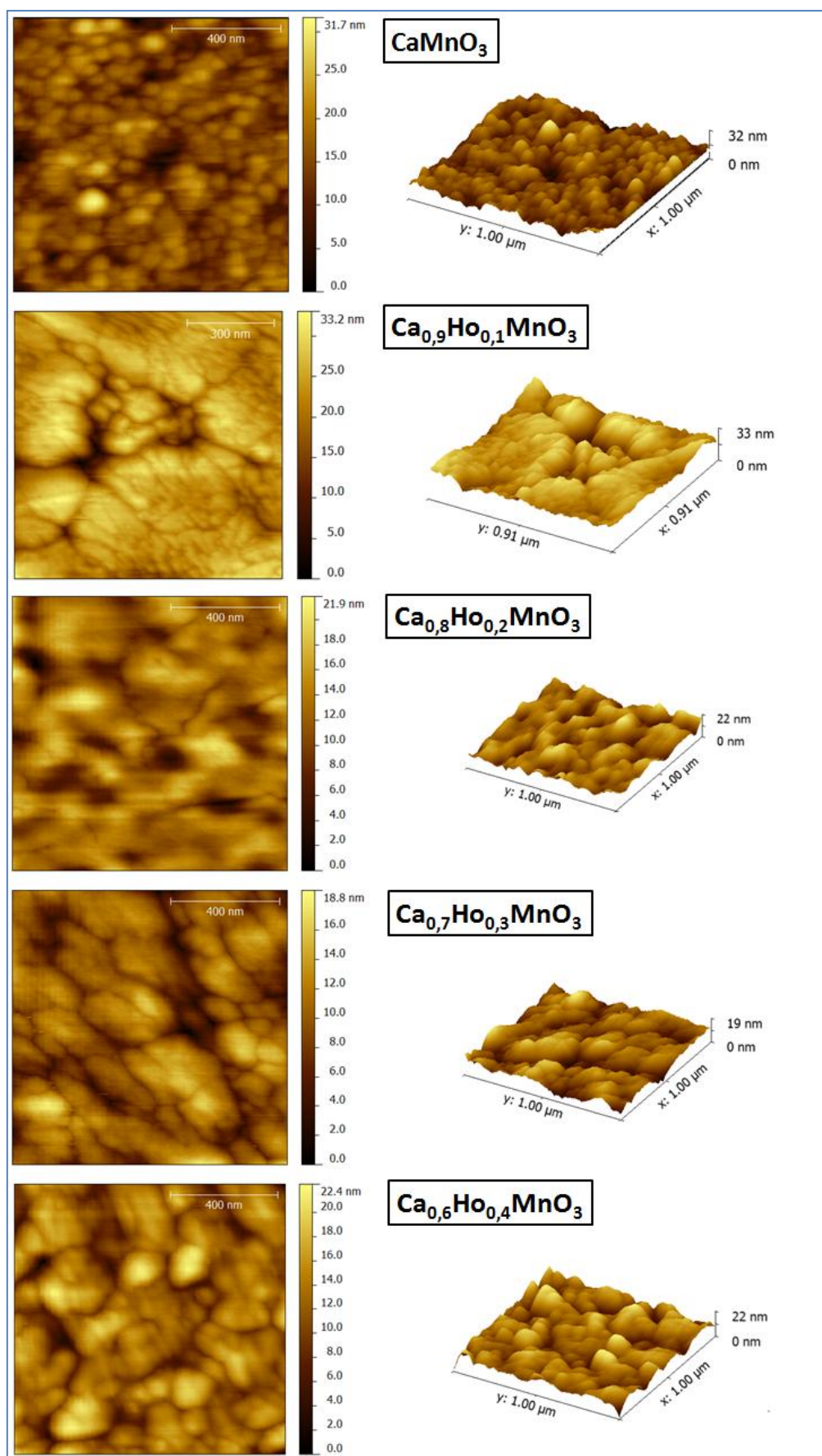


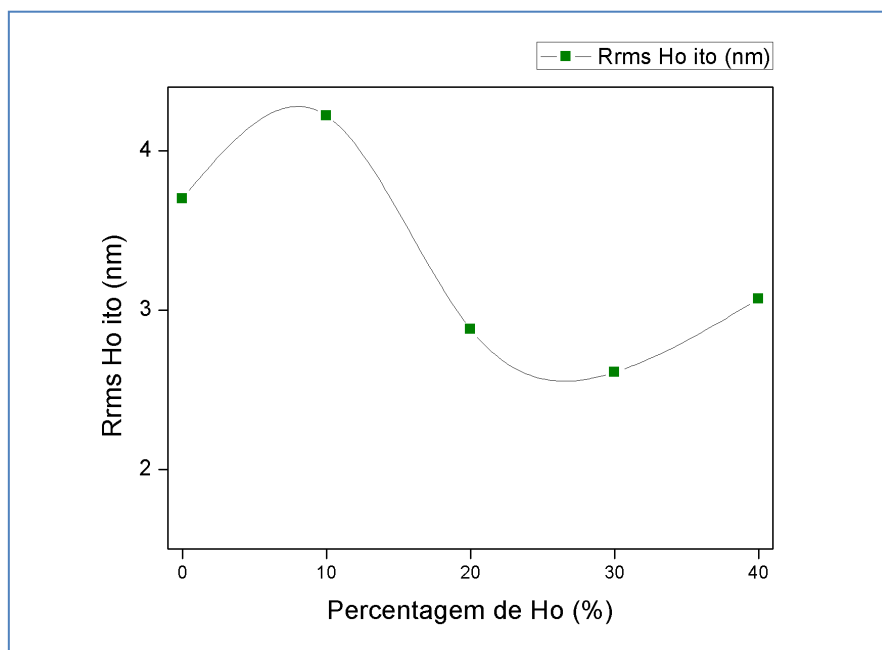
Figura IV.23 - Imagens topográficas de AFM dos filmes de  $\text{Ca}_{1-x}\text{Ho}_x\text{MnO}_3$  ( $0 \leq x \leq 0,4$ ) depositados em quartzo com filme de ITO pré-depositado.

Também neste sistema as imagens de AFM são bastante concordantes com os resultados de SEM. Constata-se que a superfície do filme de  $\text{Ca}_{0,9}\text{Ho}_{0,1}\text{MnO}_3$  tem aglomerados de menores dimensões do que os restantes filmes, sendo ainda visível a existência de um buraco.

**Tabela IV.8 - Parâmetros de rugosidade e área de superfície calculados a partir das imagens obtidas por AFM dos filmes de  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sm}_x\text{MnO}_3$  ( $0 \leq x \leq 0,4$ ) depositados em quartzo com filme de ITO pré-depositado.**

Composição	$R_a$ (nm)	$R_{rms}$ (nm)	Área de superfície ( $\mu\text{m}^2$ )
$\text{CaMnO}_3$	2,79	3,70	1,04
$\text{Ca}_{0,9}\text{Ho}_{0,1}\text{MnO}_3$	3,20	4,22	0,86
$\text{Ca}_{0,8}\text{Ho}_{0,2}\text{MnO}_3$	2,24	2,88	1,02
$\text{Ca}_{0,7}\text{Ho}_{0,3}\text{MnO}_3$	2,07	2,61	1,01
$\text{Ca}_{0,6}\text{Ho}_{0,4}\text{MnO}_3$	2,42	3,07	1,02

Os valores de  $R_{rms}$  (Tabela IV.8) revelam que de facto há uma grande influência neste parâmetro da existência de buracos, uma vez que o maior valor de  $R_{rms}$  é do filme de  $\text{Ca}_{0,9}\text{Ho}_{0,1}\text{MnO}_3$ , o qual se verificou, através da observação das imagens de SEM e de AFM, ter a superfície mais plana. No que respeita aos restantes valores, estes estão de acordo com as conclusões retiradas das imagens. Estes valores estão representados graficamente na Figura IV.24. Com exceção do filme de 10% e de 40% de Ho, observa-se uma tendência de diminuição da rugosidade.



**Figura IV.24 - Variação da rugosidade com o aumento de percentagem de hólmio no composto, para deposições em substrato de quartzo com filme de ITO pré-depositado.**

Os perfis destas amostras (Figura IV.25) mostram semelhanças no que respeita à textura.

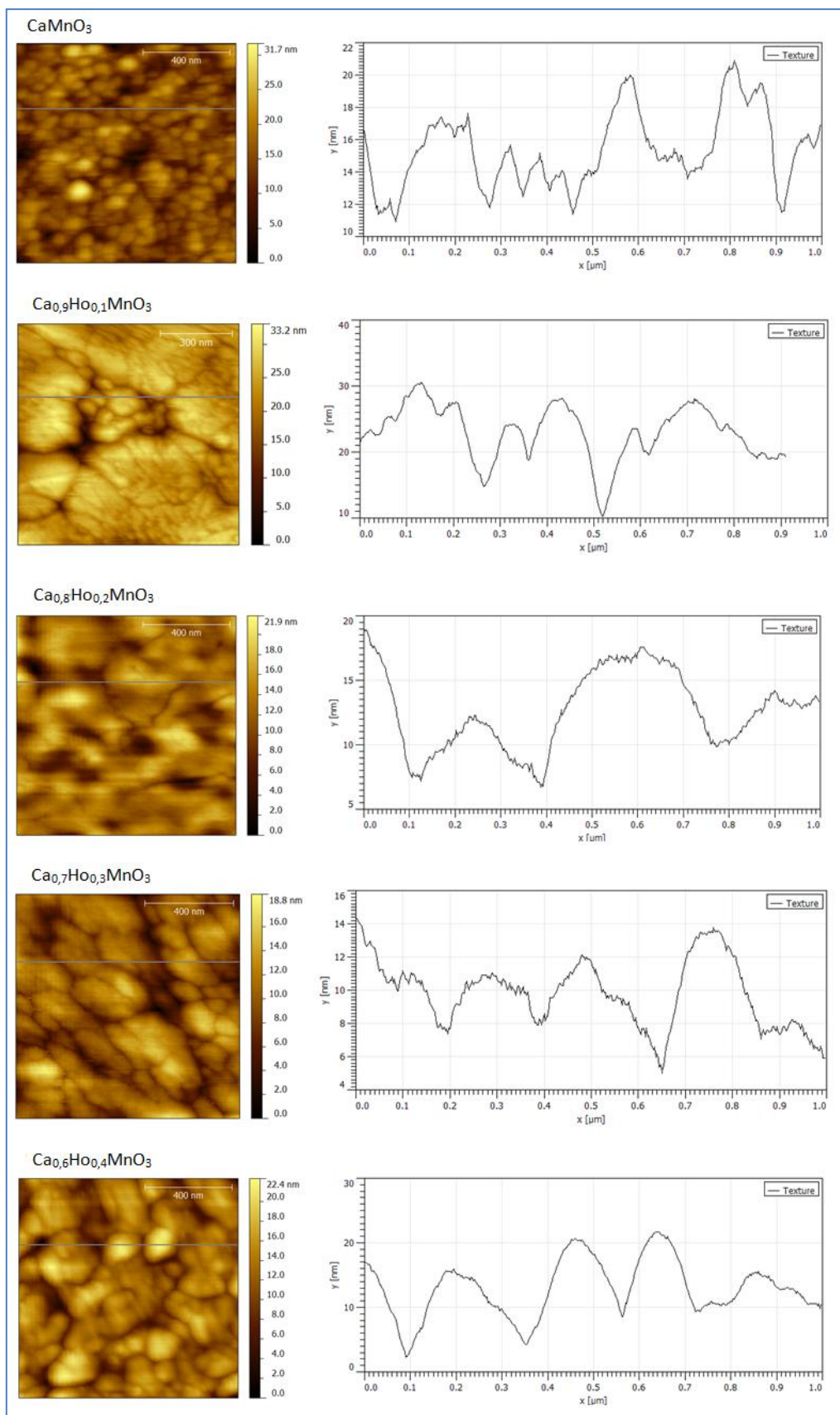


Figura IV.25 - Imagens AFM (lado esquerdo) dos filmes de  $\text{Ca}_{1-x}\text{Ho}_x\text{MnO}_3$  ( $0 \leq x \leq 0,4$ ) em substrato de quartzo com filme de ITO e respetivo perfil de superfície (lado direito) segundo uma linha horizontal.

#### IV.4. Discussão dos resultados obtidos

Da análise feita aos dois sistemas de óxidos mistos estudados derivam alguns resultados relativos à influência dos compostos e dos substratos no comportamento e propriedades dos filmes desenvolvidos, os quais são realçados e comentados nesta secção.

Como foi mencionado, o plasma produzido pelos compostos de samário mostrou-se, em todas as deposições, mais estável do que os produzidos pelos compostos de hólmio. As descargas referentes aos compostos do tipo  $\text{Ca}_{1-x}\text{Ho}_x\text{MnO}_3$  mostraram-se mais estáveis com o aumento de  $x$ . Para os diferentes tipos de substratos não se verificou influência no plasma, embora seja espectável que outros tipos de substratos (mais condutores) exerçam influência na estabilidade do plasma.

Nos vários casos analisados constatou-se que filmes dos mesmos compostos, nas mesmas condições de trabalho, não apresentam diferenças significativas ao nível estrutural, como se pôde observar por XRD. Isto significa que para os mesmos parâmetros de deposição, os resultados são reproduzíveis, para ambos os sistemas de óxidos.

Contudo, para os filmes de samário o estudo realizado revela que a adição de uma pequena quantidade de samário (10%) provoca a formação da estrutura cristalina pretendida, enquanto a adição da mesma quantidade de hólmio não proporciona a obtenção desta estrutura (apenas no substrato de *fused silica*), dando-se, no entanto, a formação da fase  $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ , como acontece para os filmes obtidos a partir de alvos de  $\text{CaMnO}_3$ .

Na Figura IV.26 estão representadas as linhas de tendência dos valores de  $R_{\text{rms}}$ , comparando as rugosidades para os diferentes óxidos no mesmo substrato, e para o mesmo composto em substratos diferentes.

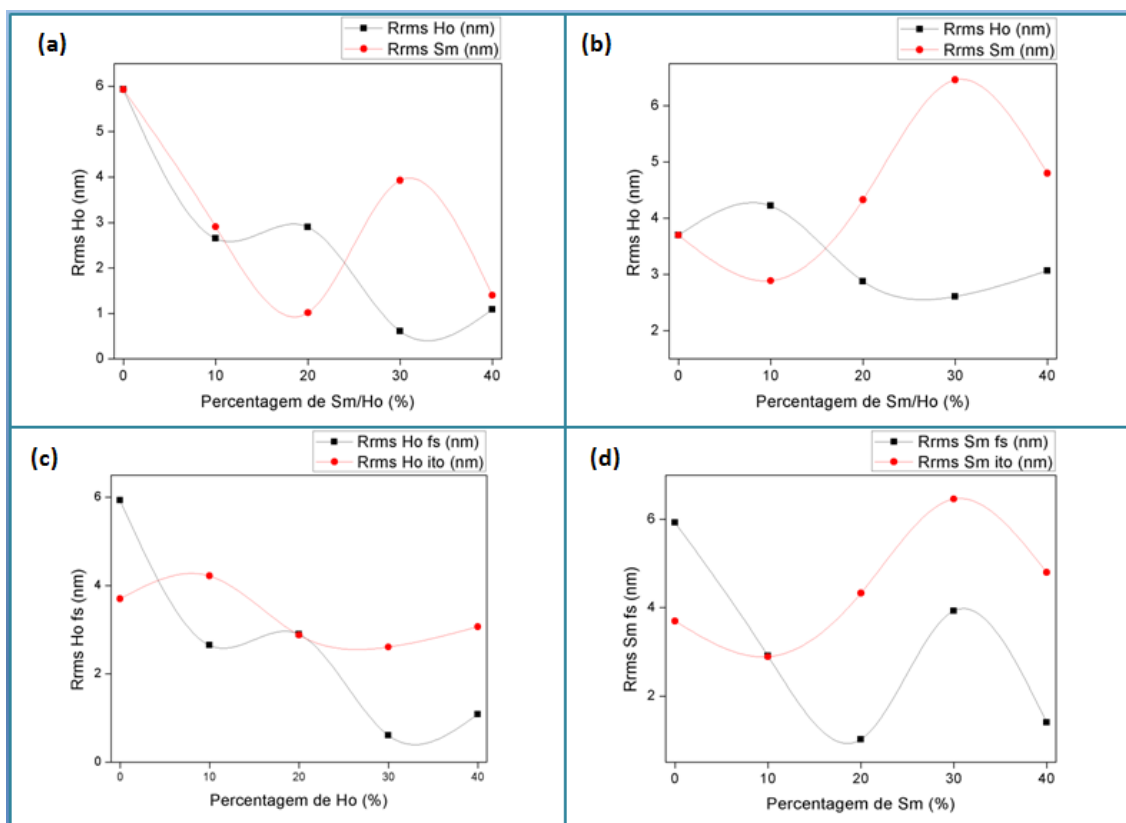


Figura IV.26 - Linhas de tendência de  $R_{rms}$  das superfícies dos vários filmes em função: da variação da percentagem de hólmio e de samário, nos compostos, em (a) *fused silica* e em (b) substrato de quartzo com filme de ITO pré-depositado e, também, em função da variação da percentagem de (c) hólmio e de (d) samário nos compostos, para os dois tipos de substratos.

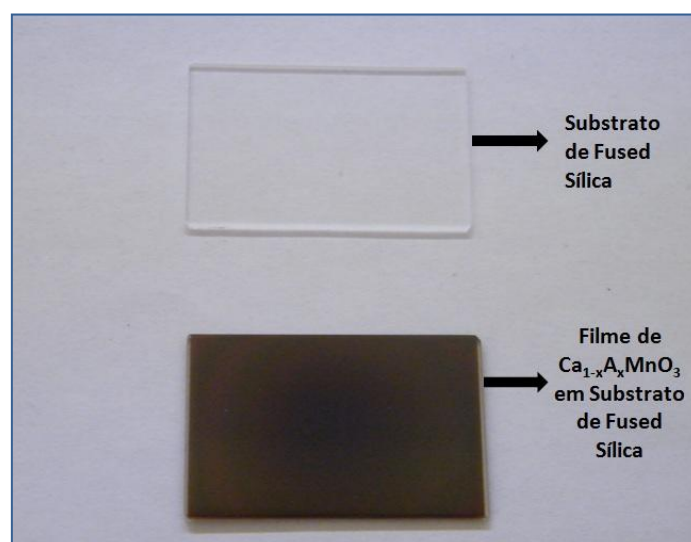
Através da observação da Figura IV.26, verifica-se que para os filmes depositados em *fused silica* (Figura IV.26 (a)) a partir de 20% de Sm e Ho, quando a rugosidade dos filmes com Sm aumenta, a rugosidade dos filmes com Ho diminui, e quando a rugosidade dos filmes com Ho aumenta a rugosidade dos filmes com Sm diminui. Para os filmes depositados em substrato de quartzo com filme de ITO (Figura IV.26 (b)), verifica-se sempre o comportamento descrito anteriormente e não apenas a partir dos 20% de Ho e Sm. Isto mostra que a rugosidade depende do tipo de composto presente no filme. Também se constata que, embora com valores diferentes, tanto para os filmes de compostos com Ho, como para os filmes de compostos com Sm, a rugosidade dos filmes apresenta o mesmo comportamento a partir de percentagens de 20% de elemento substituinte (Sm ou Ho) para os dois tipos de substratos (Figura IV.26 (c) e (d)), isto é, quando a rugosidade dos filmes com Sm aumenta a rugosidade dos filmes com Ho também aumenta, e o mesmo acontece quando a rugosidade diminui. Isto mostra que para percentagens superiores de Ho ou Sm o substrato parece não ter influência na rugosidade. No entanto, observa-se que os valores de rugosidade são superiores nos filmes depositados em substratos com filme de ITO, em ambos os casos.

Embora em todos os casos os valores de rugosidade obtidos se tenham mostrado muito baixos, constatou-se que para os valores de rugosidade mais baixos, no geral abaixo de



2 nm, os perfis de superfície possuem maior ruído, o que se pode comprovar com o facto de nenhum filme de  $\text{Ca}_{1-x}\text{Ho}_x\text{MnO}_3$  ( $0 \leq x \leq 0,4$ ) depositado em substrato de quartzo com filme de ITO apresentar elevado ruído no perfil de superfície. Isto deve-se ao facto de as superfícies serem tão planas que se torna difícil a medição por AFM, devido às interações entre a ponta da *tip* e os átomos da superfície. No geral, salvo algumas exceções, os perfis de superfície apresentam tendências semelhantes, mesmo os perfis onde se observa bastante ruído e cujas medições foram complexas. Estes perfis podem estar relacionados com os átomos, ou agregados moleculares, e com a sua forma, dado que os compostos são semelhantes, os tratamentos térmicos são iguais, as condições de deposição também, era espectável que originassem superfícies semelhantes.

É importante referir que, no geral, todos os filmes produzidos mostraram ter boa aderência e resistência mecânica como se pretendia. A Figura IV.27 mostra, a título de exemplo, o aspeto dos filmes (em substrato de *fused silica*), em geral, após deposição e tratamento térmico, onde se pode ver as propriedades acima mencionadas.



**Figura IV.27 - Imagem fotográfica de substratos de *fused silica* sem filme e com filme.**

Resultados preliminares de ensaios eletroquímicos, realizados na FCUL com os elétrodos preparados no âmbito deste trabalho, revelam que os filmes depositados em substratos de quartzo com filme de ITO pré-depositado apresentam resultados mais promissores para a sua aplicação, o que se deve à natureza do substrato, pois este tipo de substrato é condutor, devido ao filme de ITO. É de notar que este resultado era já esperado, uma vez que um substrato condutor favorece a condutividade do elétrodo.





## Capítulo V: Conclusões

O trabalho desenvolvido e apresentado nesta tese consistiu no estudo da deposição, pela técnica de pulverização catódica RF assistida por magnetron, de filmes de óxidos mistos do tipo  $\text{Ca}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$  ( $\text{A}=\text{Sm}, \text{Ho}$  e  $0 \leq x \leq 0,4$ ), a partir de alvos na forma de nano-pós dos respectivos óxidos, em dois tipos de substratos (*fused silica* e quartzo com filme de ITO), para utilização como elétrodos em aplicações ambientais. O desenvolvimento de elétrodos na forma de filme pela técnica de pulverização catódica apresenta vantagens em comparação com os elétrodos preparados por outros métodos. Por um lado, permite obter elétrodos com melhor estabilidade mecânica, o que possibilita que a sua utilização seja mais eficiente. Por outro lado, a quantidade de material utilizada para desenvolver os elétrodos na forma de filme é significativamente menor, o que torna estes elétrodos mais económicos. É de notar que este é um método totalmente inovador para a produção deste tipo de elétrodos, tendo sido a primeira vez que foi utilizado para estes compostos.

Durante as deposições observaram-se diferenças na estabilidade do plasma produzido pelos dois tipos de compostos  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sm}_x\text{MnO}_3$  e  $\text{Ca}_{1-x}\text{Ho}_x\text{MnO}_3$ . O plasma dos compostos com Hólmio revelou-se muito mais instável, o que se depreende que seja originado pelo elevado momento magnético que este elemento possui, que pode levar a uma atenuação do campo magnético e logo refletir-se na estabilidade do plasma.

A partir da caracterização estrutural e morfológica realizada pelas técnicas de XRD, SEM e AFM foi possível tirar várias conclusões importantes sobre os filmes produzidos.

Como se verificou por XRD que todos os filmes depositados são amorfos, houve necessidade de submetê-los a tratamento térmico ( $T=800^\circ\text{C}$ , durante 6 horas ao ar), de modo a promover o crescimento cristalino.

Após o tratamento térmico, a caracterização estrutural revelou que à exceção dos filmes obtidos a partir de  $\text{CaMnO}_3$  em ambos os substratos e do filme obtido a partir de  $\text{Ca}_{0,9}\text{Ho}_{0,1}\text{MnO}_3$  em *fused silica*, todos os outros filmes apresentam estrutura cristalina perovskite, como se pretendia. Os filmes referidos que não apresentam estrutura perovskite cresceram sobretudo com a fase cristalina  $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ . Assim, conclui-se que uma pequena quantidade de samário no composto é mais favorável ao crescimento da fase perovskite, do que uma pequena adição de hólmio.

Através da técnica SEM foi possível estudar a morfologia dos filmes produzidos e estimar as suas espessuras, tendo-se verificado que os filmes depositados em *fused silica* apresentam menores diferenças entre as várias composições do que os filmes depositados em substratos de quartzo com filme de ITO pré-depositado. As imagens de superfície obtidas por SEM no geral mostraram-se bastante concordantes com as imagens topográficas de AFM. A partir da análise dos resultados da técnica de AFM foi possível obter os valores das

rugosidades médias das superfícies dos filmes analisados. Na maioria dos casos, também os valores de  $R_{rms}$  se mostraram concordantes com o que foi observado nas imagens de SEM da superfície. Este resultado explica-se pelo facto do parâmetro  $R_{rms}$  ser calculado a partir da variação da altura do perfil de superfície em relação à altura média, levando a que picos e buracos com maior diferença relativamente à altura média tenham maior influência neste valor. Um outro dado que permitiu confirmar a existência de picos e/ou buracos nas superfícies dos filmes foi a constante superioridade do valor  $R_{rms}$  em relação a  $R_a$ . Comparando os valores de  $R_{rms}$  para as diferentes combinações de composto/substrato, verificou-se que a rugosidade média depende do tipo de composto do filme e que para maiores percentagens de hólmio e samário no composto se observa a mesma tendência nos valores de  $R_{rms}$  para os dois tipos de substratos. Observou-se ainda que os filmes depositados em substrato com filme de ITO têm maior rugosidade média.

Por outro lado, foram também examinados os perfis de textura das superfícies das amostras. Estes mostram uma tendência semelhante em muitas das amostras estudadas, o que se considerou estar relacionado com a constituição dos filmes, que é semelhante à exceção dos átomos de samário e de hólmio. Verificou-se ainda a existência de mais ruído nos perfis dos filmes com superfícies mais planas, o que se explica facilmente pela interação entre os átomos da superfície e a *tip* do AFM que se torna mais instável, devido ao aumento das forças de repulsão.

É de salientar, que com este trabalho se conseguiu desenvolver elétrodos de filmes de óxidos mistos com boa aderência e estabilidade mecânica revelando que a técnica de pulverização catódica é uma alternativa bastante promissora para a produção de elétrodos comparativamente com os métodos normalmente utilizados.

Os resultados obtidos para o sistema de  $Ca_{1-x}Sm_xMnO_3$  deram já origem à seguinte comunicação em painel:

- ❖ M. E. Melo Jorge, M. I. Silva Pereira, **A. Rovisco**, J. S. Martins, Y. Nunes, S. Sério, **Preparation of perovskite oxide thin film electrodes by RF magnetron sputtering for environmental applications**, comunicação apresentada em 4th EuCheMS Chemistry Congress (4th Congress of the European Association for Chemical and Molecular Sciences), Prague, Czech Republic, August 26 – 30, 2012.

## Perspetivas Futuras

Como os elétrodos produzidos ao longo deste trabalho foram já testados em ensaios eletroquímicos em laboratório, mostrando resultados promissores, seria interessante testar estes elétrodos em amostras reais de lixiviados.

Uma vez que os ensaios eletroquímicos preliminares mostraram resultados mais promissores para os substratos de quartzo com filme de ITO pré-depositado (condutores) do que os substratos de *fused silica* (não condutores) seria importante testar outros substratos condutores. Um exemplo deste tipo de substrato que se pretende estudar é a folha de titânio.

De futuro seria também interessante a produção de filmes através da mesma técnica de deposição mas utilizando outros óxidos mistos. Tal como foi referido no Capítulo I desta tese, são diversas as combinações do tipo  $\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ , onde Ln é um elemento alcalino-terroso e A é uma terra rara, as quais são fortes candidatas a bons elétrodos, devido às propriedades que estes dois grupos de elementos em conjunto apresentam, que são bastante importantes para os fins pretendidos.

Por outro lado, ao longo do presente trabalho foi referido que se utilizou um protótipo de um cátodo magnetrão especialmente construído para utilização de alvos de pó compactado com um diâmetro de 25 mm, como tal seria interessante desenvolver um novo cátodo com outras dimensões e configurações magnéticas que permitisse depósitos de maior área.



## Referências Bibliográficas

1. *Indirect oxidation effect in electrochemical oxidation treatment of landfill leachates*. L.-C. Chianguí, J.-E. Changui, T.-C. Wen. 1995, Wat. Res., Vol. 29, pp. 671-678.
2. *Definition of a Clean Process for the Treatment of Landfill Leachates Integration of Electrooxidation and Ion Exchange Technologies*. A. Cabeza, O. Primo, A.M. Urtiaga, I. Ortiz. 2007, Separation Science and Technology, Vol. 42, pp. 1585-1596.
3. *Study of Different Integrated Physical-Chemical + Adsorption Process for Landfill Leachate Remediation*. F.J. Rivas, F. Beltrán, F. Carvalho, O. Gimeno, J. Frades. s.l. : Ind. Eng. Chem. Res., 2005, Vol. 44, pp. 2871-2878.
4. *Nonstoichiometry in perovskite-type oxide  $\text{Ca}_{1-x}\text{Ce}_x\text{MnO}_{3-\delta}$  and its properties in alkaline solution*. T. Esaka, H. Morimoto, H. Iwahara. 1992, J. Appl. Electrochem., Vol. 22, pp. 821-824.
5. *Metal-Insulator Transition Induced by Ce Doping in  $\text{CaMnO}_3$* . M.E. Melo Jorge, M.R. Nunes, R. Silva Maria, D. Sousa. 2005, Chem. Mater., Vol. 17, pp. 2069-2075.
6. C. Lucas, I. Eiroa, M.R. Nunes, P.A. Russo, M.M.L. Ribeiro Carrott, M.I. da Silva Pereira, M.E. Melo Jorge. 2009, J. Solid State Electrochem. DOI 10.1007/s10008-008-0630-3.
7. *Low-temperature synthesis of nanocrystalline  $\text{Ca}_{1-x}\text{HoxMnO}_{3-d}$  ( $0 \leq x \leq 0.3$ ) powders*. P.H. Isasi, M.E. Lopes, M.R. Nunes, M.E. Melo Jorge. s.l. : J. Phys. Chem. Solids, 2009.
8. *Dual DC magnetron cathode co-deposition of (Al,Ti) and (Al,Ti,N) thin films with controlled depth composition*. Y. Nunes, A. Wemans, H.P. Marques, C. Marques, Q. Ferreira, O.M.N.D. Teodoro, E. Alves, M.J.P. Maneira. 2007, Vacuum, Vol. 81, pp. 1503-1506.
9. *Perovskite thin film electrodes for environmental applications produced by RF-Magnetron Sputtering*. S. Sérgio, A. Costa, Y. Nunes, L. Ciriaco, M. J. Pacheco, A. Lopes, M.I. Pereira, M.E. Melo Jorge. Covilhã : s.n., 2011. Transferência de Conhecimento e Tecnologia, UBI.
10. Sousa, Marta Gomes dos Santos. Manganites Modificadas por Iões Terra-Rara e Crescidas por LFZ. *Dissertação de Mestrado*. Aveiro : s.n., 2011.
11. Antunes, Arlei Borba. TRANSPORTE ELETRÔNICO EM MANGANITAS SUBSTITUÍDAS. *Dissertação de Doutorado*. Porto Alegre : s.n., 2005.
12. *Effect of the sintering temperature on the properties of nanocrystalline  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sm}_x\text{MnO}_3$  ( $0 \leq x \leq 0.4$ ) powders*. I. Matos, S. Sérgio, M.E. Lopes, M.R. Nunes, M.E. Melo Jorge. 2011, Journal of Alloys and Compounds, Vol. 509, pp. 9617-9626.
13. Nunes, Yuri Fonseca. TEF2010\_02 - Introdução à Física de Plasmas. *Documentos de Apoio*. s.l. : Dep. de Física - FCT/UNL, 2011/2012.
14. Santos, Sara Veríssimo Garcia dos. Análise superficial em AFM de filmes finos com gradiente de composição em profundidade obtidos por codeposição catódica. *Dissertação de Mestrado*. Lisboa : FCT/UNL, 2009.
15. Wemans, André João Maurício Leitão do Valle. Descargas luminescentes anómalas com cátodo magnetron – Descargas reactivas. *Dissertação de Doutorado*. Lisboa : FCT/UNL, 2009.

16. **Nunes, Yuri Fonseca da Silva.** Descargas luminescentes anómalas com cátodos magnetron. Filmes Finos com gradiente de composição em profundidade. *Dissertação de Doutoramento*. Lisboa : s.n., 2006.
17. **Chen, E. II.** Thin Film Deposition. Harvard : Applied Physics 298r, 4 de 12 de 2004.
18. **Barros, Ana Raquel Xarouco de.** Desenvolvimento de óxidos semicondutores tipo-p para aplicação em transístores de filme fino. *Dissertação de Mestrado*. Lisboa : s.n., 2009.
19. **Correia, Nuno Filipe de Oliveira.** Produção e caracterização de dispositivos electroquímicos em substratos à base de celulose. *Dissertação de Mestrado*. Lisboa : s.n., 2008.
20. [Online] <http://repositorium.sdum.uminho.pt/bitstream/1822/3543/6/5-CAP1.pdf>.
21. **Veiga, Sandro Miguel Ferreira.** Porta substratos para um sistema de pulverização catódica. Aplicação na obtenção de TiO<sub>2</sub>. *Dissertação de Mestrado*. Lisboa : FCT/UNL, 2009.
22. [Online] <http://repositorium.sdum.uminho.pt/bitstream/1822/818/3/Cap%C3%ADtulo%201.pdf>.
23. [Online] <http://repositorium.sdum.uminho.pt/bitstream/1822/3280/3/Cap%C3%ADtulo%202.pdf>.
24. **Maissel, Leon.** *Handbook of Thin Film Technology, Chapter 4 - Application of Sputtering to the Deposition of Films*. United States of America : McGraw-Hill, Inc., 1983.
25. **Pinto, Edilson Moura.** *NOVOS MATERIAIS NANOESTRUTURADOS PARA APLICAÇÕES ELECTROQUÍMICAS*. Dissertação de Doutoramento. Coimbra : s.n., 2010.
26. **Rossnagel, Stephen.** *Handbook of Thin-Film Deposition Processes and Technologies - Chapter 8: Sputtering and Sputter Deposition*. s.l. : William Andrew Publishing/Noyes, 2002.
27. **Vitorino, Ana Raquel Alonso Martins.** Estudo de técnicas de deposição de filmes finos poliméricos à base de silanos. *Dissertação de Mestrado*. Dezembro de 2011.
28. *Powder Diffraction Data*. **JCPDS**. s.l. : International Center for Diffraction Data, 1988.
29. **Rubens Bernardes Filho, Luiz Henrique Capparelli Mattoso.** Estudo de Polímeros por Microscopia de Força Atômica. São Carlos, SP : Embrapa, 2003.
30. **Topometrix Corporation.** TMX 2000 Discover Scanning Probe Microscope. *User's Manual*. Topometrix. 1999.
31. [Online] <http://www.mspc.eng.br/tecdiv/rugosid110.shtml>.
32. Gwyddion. [Online] <http://gwyddion.net/>.
33. [Online] <http://micelectro.fc.ul.pt/page2/page2.html>.
34. **Pimentel, Ana Cláudia Madeira Botas Gomes.** Desenvolvimento de películas à base de ZnO, condutoras e resistivas para aplicação em electrónica transparente. *Dissertação de Mestrado*. Monte de Caparica : s.n., 2006.
35. **Augusto M. C. Moutinho, Maria Eugénia S. Fronteira e Silva, Maria Áurea C. M. Isidoro da Cunha.** *Tecnologia de Vácuo*. Lisboa : Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, 1980.

36. **Umrath, Dr. Walter.** *Fundamentals of Vacuum Technology.*